

SÉRIE A, N° 287.

N° D'ORDRE

941.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Albert GRANGER,

Professeur à l'École d'application de la Manufacture nationale
de Sèvres.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PHOSPHURES
MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 février 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

SÉRIE A, N° 287.

N° D'ORDRE

941.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Albert GRANGER,

Professeur à l'École d'application de la Manufacture nationale
de Sèvres.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHOSPHURES
MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 février 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

LIPPMANN, }
DITTE, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

24876

Quai des Grands-Augustins, 55.

A

MONSIEUR L. TROOST,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage respectueux.

ALBERT GRANGER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE

DE

MADAME ALBERT GRANGER.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES

PHOSPHURES MÉTALLIQUES.

INTRODUCTION.

Les efforts infructueux des alchimistes à la recherche de la pierre philosophale les avaient amenés à essayer les réactions les plus étranges ; la découverte de certains corps et en particulier du phosphore fut due à ces tentatives dont le hasard était presque l'unique guide.

La propriété qu'a le phosphore d'être lumineux au contact de l'air, dans l'obscurité, avait fortement attiré l'attention ; aussi, malgré une préparation difficile pour l'époque, les premières études sur les combinaisons phosphorées sont-elles assez anciennes.

En 1740 Margraff chercha à faire réagir le phosphore sur les métaux, mais il échoua par suite d'une méthode défectueuse. Ce n'est qu'un demi-siècle plus tard que de nouveaux faits furent apportés à l'histoire des phosphures.

Pelletier ⁽¹⁾, dans deux Mémoires détaillés, relata ses expériences qui, si elles ne lui permirent pas de préparer

(¹) PELLETIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} série, t. I, p. 98 ; t. XIII, p. 113.

des corps bien définis, montrèrent qu'un certain nombre de métaux pouvaient s'unir au phosphore.

Quelques années plus tard Berthier ⁽¹⁾ reprit certains points du travail de Pelletier et signala de nouveaux composés.

En 1829 Landgrebe ⁽²⁾ fit quelques essais, mais il ne fut pas heureux quoiqu'il eût changé le mode opératoire.

Rose ⁽³⁾ décrivit un certain nombre de phosphures obtenus par l'action de l'hydrogène phosphoré sur quelques chlorures métalliques. Ce savant fut alors amené à faire une série de recherches sur les combinaisons du phosphore et des métaux.

Schrötter ⁽⁴⁾, en 1849, entreprit un nouveau travail; il opéra par voie de combinaison directe; quelques-uns de ses corps sont définis.

Les résultats des savants que je viens de nommer furent contrôlés en partie par plusieurs chimistes qui recommencèrent les expériences de leurs devanciers et généralisèrent les modes de formation. Je citerai Hvoslef, Struve, Vigier, Renault. Après un temps d'arrêt je relèverai, parmi quelques tentatives isolées, celle de Cavazzi et d'Emmerling, me réservant d'indiquer plus loin les publications moins importantes de quelques autres auteurs.

Malgré tous ces essais la quantité des phosphures cristallisés et définis était restreinte; de plus, il était intéressant de décider de l'existence de certains composés contestés. Je me suis proposé, dans le but de combler quelques vides, de faire connaître un certain nombre de nouveaux phosphures cristallisés dont j'ai tâché de rame-

(1) BERTHIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} série, t. XXXIII, p. 180.

(2) LANDGREBE, *Schweigger Journal*, t. LIII, p. 469; t. LV, p. 100.

(3) ROSE, *Poggendorff's Annalen*, t. XXIV. (*Annales de Chimie et de Physique* [2], XXXIV, 170).

(4) SCHRÖTTER, *Sitzungsberichte der Wiener Akademie*, 1849.

ner la préparation à une série de réactions générales. J'ai examiné aussi des corps douteux sur lesquels il était nécessaire d'avoir des données exactes.

Dans la première Partie de cet exposé, je parlerai d'un ensemble de méthodes pouvant concourir à la formation des phosphures ainsi que des procédés d'analyse spécialement convenables pour en déterminer la composition. Je décrirai dans la seconde Partie les préparations et les propriétés particulières des différents phosphures.

Ce travail a été fait au laboratoire de recherches de la Faculté des Sciences de Paris.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma reconnaissance à M. le professeur Troost, directeur du laboratoire, pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner pendant toute la durée de mes études. J'adresserai aussi mes remerciements les plus vifs à M. Riban, pour les encouragements de chaque jour que j'ai trouvés auprès de lui et je regrette de ne pouvoir offrir qu'à la mémoire de M. Rousseau le témoignage de ma gratitude pour les savants conseils qu'il m'a souvent donnés.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS.

Nous ne connaissons pas de méthode générale de préparation des phosphures, nous allons examiner successivement les principales réactions qui peuvent leur donner naissance.

I. — ACTION DU PHOSPHORE SUR LES MÉTAUX.

La première idée qui vient naturellement à l'esprit, pour obtenir des combinaisons du phosphore avec les métaux, est de faire réagir ce métalloïde porté à une température convenable.

Margraff essaya bien de combiner directement les deux corps, mais il employa un dispositif défectueux. Imbu des méthodes alchimiques, il chauffa dans une cornue le phosphore et le métal qu'il voulait unir; malheureusement le phosphore distillait bien avant la température nécessaire pour que la réaction pût s'effectuer. Ce procédé dangereux ne lui permit donc pas d'obtenir de résultats.

Pelletier reprit le travail de Margraff, mais il faut remarquer de suite que sa manière de procéder ne fut pas beaucoup plus avantageuse que celle de son devancier. Ce chimiste chauffa le métal dans un creuset placé dans un fourneau (dispositif qui permet peu de faire varier la température à laquelle doit se produire la réaction), puis il projeta sur le métal incandescent des fragments de phosphore et maintint l'action du feu tant qu'il se dégagea des vapeurs.

Le phosphore, ainsi jeté sur un métal à température élevée, au milieu de l'air ambiant, s'enflammait et brûlait en partie en pure perte; ce n'était donc qu'une portion de ce corps qui réagissait, car il est bien évident que la perte en phosphore était quelconque par suite des circonstances multiples qui pouvaient la faire varier. Il y avait aussi un inconvénient assez grave à prolonger la chauffe comme il le faisait, car, en cherchant à chasser l'excès de phosphore, il pouvait décomposer le phosphure partiellement et se plaçait ainsi, sans le vouloir, dans les conditions les plus favorables pour n'obtenir que des alliages de phosphure et de métal. Si ces corps étaient dissociables,

la tension de dissociation, croissant avec la température, ne s'établissait pas, étant donné que l'enceinte où l'on opérait n'était pas limitée; aussi n'y a-t-il pas lieu de s'étonner que tous ces phosphures aient généralement l'aspect d'un métal fondu sans apparence de cristallisation. La composition de ces matières n'a pu être exactement déterminée, car l'analyse chimique à cette époque était totalement dans l'enfance, et il faut se contenter des renseignements approchés fournis par l'expérimentateur qui avait pris soin de peser le métal avant et après l'opération. Ceci toutefois rend nécessaire d'admettre qu'il n'y a eu ni perte de métal par projection, ni augmentation de poids par oxydation partielle du produit.

Pelletier avait bien reconnu que son procédé n'était pas exempt de dangers, car dans son Mémoire il s'est servi de cette expression : *m'étant enhardi à manier le phosphore*, qui indique bien qu'il s'était rendu compte de la possibilité d'être atteint par les projections de phosphore enflammé si l'on ne se hâtait de refermer le creuset aussitôt après l'introduction de ce dernier corps.

Schrötter reprit l'étude des phosphures obtenus par réaction directe, mais il employa un dispositif plus avantageux que son prédécesseur. Il fit agir le phosphore en vapeur sur le métal qui était contenu dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de verre, dont une extrémité débouchait sur le mercure pour éviter les rentrées d'air. Il chauffa le métal progressivement jusqu'à déterminer la réaction et, une fois arrivé à ce point, il maintint la température égale autant que possible pendant toute la durée de la réaction. Pour faciliter la combinaison ce savant employa des métaux pulvérulents et principalement ceux qui provenaient de la réduction des oxydes par l'hydrogène.

En opérant ainsi, on se plaçait dans des conditions plus favorables, et il est probable que Schrötter aurait évité la

dissociation et aurait pu isoler certains corps à un état de pureté plus satisfaisant, s'il avait eu le soin de refroidir rapidement et de maintenir toujours dans son appareil une atmosphère saturée de vapeurs de phosphore.

Dans son Mémoire, l'auteur insiste peu sur l'état physique des corps préparés par lui; de plus, il passe sous silence les méthodes d'analyse qu'il a employées. Néanmoins il a pu obtenir ainsi, par l'action directe, un certain nombre de phosphures définis. La composition de quelques-uns reste comprise entre celles de deux corps voisins; il faut attribuer l'échec, dans ce cas, à la facile décomposition de ces phosphures et à la difficulté d'avoir, surtout à cette époque, certains métaux suffisamment purs.

Hvoslef recommença plus tard une partie des expériences de Schrötter et confirma l'exactitude de quelques-uns de ses résultats; puis, Vigier d'abord et Renault ensuite, après de nouvelles recherches, signalèrent des faits intéressants. Ils décrivirent quelques phosphures cristallisés dont les circonstances de formation et les propriétés furent étudiées avec soin et dont les formules furent établies avec certitude.

Je termine l'exposé de cette méthode en indiquant un dispositif employé pour la première fois par Edmond Davy et qui consiste à chauffer en tube scellé le métal avec du phosphore blanc ou rouge. Cette manière de procéder me paraît fort critiquable, car il résulte de mes tentatives personnelles qu'il est à peu près impossible de séparer complètement le phosphore rouge du produit de la réaction. On trouve le plus souvent au fond du tube une masse métallique, dont la composition varie naturellement suivant la quantité de ce dernier corps retenue mécaniquement. En employant les métaux à un grand état de division et en ajoutant le poids de phosphore correspondant à une formule donnée, on obtient des matières ayant bien la

composition voulue mais qui, d'après leurs propriétés générales, me paraissent devoir être considérées comme des mélanges plus ou moins complexes quant à la nature des corps qui les forment.

M. Emmerling reprit, en 1879, l'idée de Davy, mais ses résultats, eux aussi, me paraissent très contestables pour les raisons que je viens d'exposer. L'auteur est très sobre sur les moyens employés pour dégager ses corps, soit du phosphore, soit du métal en excès; d'après lui, les quantités des substances, pesées à l'avance, mises en présence, se combinent intégralement. Les analyses sont le plus souvent incomplètes et les procédés utilisés sont passés sous silence.

Il me semble que cette dernière manière d'opérer est la plus désavantageuse.

Malgré les efforts des chimistes que je viens de citer, tous les phosphures n'avaient pu être préparés directement, et beaucoup des corps, décrits comme tels, inspiraient des doutes sur leur constitution; de plus, dans presque tous les Mémoires, les circonstances de formation n'étaient pas mentionnées. Quand j'ai commencé mes recherches, les phosphures de zinc, d'étain, de cadmium et quelques-uns des phosphures de fer étaient seuls connus d'une manière sûre; l'étude des combinaisons de ces métaux avait été faite avec grand soin par plusieurs expérimentateurs qui avaient déterminé les conditions dans lesquelles ces différents corps prenaient naissance. Il m'a paru utile d'examiner à nouveau l'action du phosphore sur les autres métaux, car de nouvelles recherches me semblaient rendues nécessaires, par suite des résultats, différents et parfois contradictoires, annoncés par les auteurs.

Voici comment j'ai opéré : du métal pur, divisé quand il était possible de l'obtenir en cet état, était placé dans un tube de verre traversant horizontalement une bouteille

en fer; du phosphore se trouvait dans une autre portion du tube que l'on avait recourbé en U, pour en permettre l'introduction dans un bain de sable. Un courant d'azote pur et sec parcourait l'appareil.

En maintenant dans la bouteille du mercure à l'ébullition, je n'ai pas constaté d'attaque du métal, mais à une température plus élevée, en remplaçant le mercure par du soufre, j'ai vu quelques métaux se ternir, puis se recouvrir d'une couche de phosphure.

Ce dispositif pouvait me permettre d'opérer à des températures plus élevées, en le modifiant légèrement; en me servant, au lieu de soufre, de sélénium, puis de zinc, il m'était possible d'obtenir des températures régulières notablement supérieures. Mais j'ai dû, après un certain nombre d'expériences, transformer mon appareil.

Il y avait nécessairement, entre la source de phosphore et la partie chauffée dans la bouteille, un certain espace du tube au contact de l'air froid; aussi, de nombreuses condensations de phosphore se produisaient-elles en cet endroit; de plus, la bouteille une fois chaude constituait un réservoir de chaleur très lent à se refroidir. J'ai placé alors le métal et du phosphore rouge dans des nacelles de porcelaine et je les ai disposées dans un tube de verre, à une certaine distance les unes des autres. Une grille à gaz, supportant le système, me permettait de chauffer le tube dans toute sa longueur et de produire des températures différentes aux points où se trouvaient le métal et le phosphore. J'ai pu ainsi étudier la réaction jusqu'au ramollissement du verre (600°).

Pour monter au delà de cette température, j'ai opéré dans un tube de porcelaine traversant un four Mermet; le phosphore était placé extérieurement dans un tube de verre, chauffé sur une grille à gaz voisine. Dans certains cas j'ai atteint 1100° ; j'ai fait aussi quelques tentatives vers 1400° avec le four Forquignon et Leclerc.

Les températures étaient évaluées avec des montres de sels fusibles, quand cela était faisable, ou mesurées à la pince thermo-électrique.

Avec une grille ou un four bien réglé, il m'était possible de maintenir pendant plusieurs heures une température suffisamment uniforme.

Je détaillerai mes résultats en parlant des phosphures des différents métaux; j'explique seulement ici le principe du mode opératoire suivi, pour ne pas être forcé d'y revenir plusieurs fois dans l'exposition de mes recherches.

En général, j'ai pu constater qu'il est très difficile d'obtenir des combinaisons parfaitement définies quand on fait agir directement le phosphore sur un métal; le plus souvent, on trouve à la fin de l'opération une masse fondue, à cassure cristalline, se rapprochant à peu près d'une formule simple, mais n'y correspondant pas exactement.

Cet insuccès peut s'expliquer quand on se rend compte de la facilité avec laquelle les phosphures se décomposent sous l'influence de la chaleur. Portés à une température qui n'a pas besoin d'être très élevée, ces corps perdent aisément du phosphore; quelques-uns, chauffés à la température de leur formation, dans un courant de gaz inerte, peuvent dégager une partie de leur phosphore, ou même se détruire totalement. Il ressort de ces observations que, toutes les fois que l'on voudra préparer un phosphure par voie de combinaison directe, il faudra maintenir la température suffisamment élevée pour que la réaction puisse s'effectuer, tout en s'efforçant de l'empêcher de dépasser notablement ce point. On devra veiller aussi à ce que l'atmosphère de l'appareil soit toujours saturée de vapeur de phosphore de manière à éviter une décomposition partielle; en outre, le refroidissement devra se produire rapidement et toujours au sein de vapeur phosphorée. Il y aura encore une autre difficulté à vaincre pour obtenir un

phosphore exempt de phosphore libre : quand la température sera assez basse pour que la décomposition ne soit plus à craindre, on fera passer plus rapidement le courant de gaz inerte de manière à chasser complètement le phosphore et à l'empêcher de se condenser, autant que possible. En négligeant cette précaution, on trouverait le tube et la nacelle contenant le métal recouverts d'une neige de phosphore pulvérulent excessivement inflammable.

Pour éviter que ce phosphore ne prenne feu, en arrivant au contact de l'air, et n'altère le produit, il faudrait pouvoir démonter le système dans une atmosphère de gaz carbonique, par exemple. Les grandes dimensions de l'appareil rendant cette opération absolument impraticable, on voit donc qu'il est de toute nécessité d'empêcher ce dépôt de phosphore à l'intérieur du tube.

Un autre accident, fréquent dans ces sortes d'expériences, est la condensation dans la masse de phosphore rouge dont il est presque toujours très difficile de se débarrasser.

Il résulte de tous les inconvénients que je viens de signaler une réelle difficulté pour la préparation des phosphures par voie directe; ainsi, j'ai dû souvent faire un grand nombre d'opérations pour obtenir quelques grammes de produit. On comprendra que je ne me sois pas borné dans mon travail à cette méthode, et que je me sois vu dans l'obligation d'examiner et d'imaginer d'autres réactions susceptibles de me fournir un rendement régulier plus avantageux.

II. — ACTION DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SUR LES MÉTAUX.

Quelques chimistes avaient pensé préparer facilement des phosphures métalliques en chauffant les métaux dans un courant de phosphore d'hydrogène. J'ai repris leurs expériences en opérant avec de l'hydrogène phosphoré

bien pur. Le gaz était préparé en chauffant une solution de chlorure cuivreux préalablement saturée des produits gazeux provenant de la décomposition par l'eau du phosphure de calcium. Comme l'a indiqué M. Riban, la dissolution est totalement exempte de phosphure solide, si l'on a eu le soin de bien laver le gaz avec de l'acide chlorhydrique.

Il n'y a aucun avantage à opérer de cette manière; l'hydrogène phosphoré est facilement décomposable et, au voisinage de 500°, il y a déjà suffisamment de phosphore mis en liberté pour que l'on puisse considérer le dispositif comme une variante de la méthode précédente, puisque l'on se trouve ramené à chauffer un métal dans la vapeur de phosphore au sein d'un gaz inerte.

III. — ACTION DES MÉTAUX SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET LES PHOSPHATES SEULS OU EN PRÉSENCE DU CHARBON.

Dans son second Mémoire, Pelletier abandonne l'emploi du phosphore; il préfère chauffer le métal en présence d'acide phosphorique vitreux additionné de charbon; cette modification revient à produire le phosphore au sein même de la masse. En opérant ainsi, il a pu obtenir quelques phosphures, mais les inconvénients reprochés à sa première méthode se retrouvent dans la seconde, car il est obligé de chauffer fortement et de maintenir une température élevée pendant un certain temps. Néanmoins d'autres expérimentateurs, tels que Landgrebe, Berthier, Wöhler, ont repris ce mode opératoire. Ces savants, à leur tour, ont modifié cette méthode en remplaçant le métal par un mélange d'oxyde et de charbon, et l'acide phosphorique par du phosphate de calcium additionné de charbon. Tous ces chimistes ont eu, comme on devait s'y attendre, des résultats analogues à ceux de Pelletier; les phosphures qu'ils ont décrits ne sont pas des composés définis. Cependant, plus tard, deux phosphures ont été

obtenus dans ces conditions défectueuses; mais cela tient à ce que ces deux corps (que je vais citer), sont stables à haute température. Renault a pu préparer un phosphure de zinc cristallisé en chauffant du sulfure de zinc avec du phosphate de magnésie additionné de charbon. Garnier a isolé un phosphure de nickel également cristallisé, en faisant réagir du phosphate acide de calcium sur un mélange de charbon et d'oxyde de nickel.

Pelletier signale aussi, dans son travail, que quelques métaux facilement oxydables jouent le rôle de réducteurs vis-à-vis de l'acide phosphorique. Ces métaux agissent de même sur les phosphates alcalins. Il se produit un oxyde qui se dissout dans l'acide phosphorique, puis il y a mise en liberté de phosphore dont une partie est retenue par le métal. A mesure que se produit le phosphate métallique, la fusibilité diminue et l'on se voit obligé d'élever la température; mais alors du phosphore se dégage, et l'on ne trouve plus, après l'expérience, qu'un culot métallique ne contenant que fort peu de phosphore.

Comme on le voit, cette manière de procéder est moins avantageuse que la première.

IV. — RÉDUCTION DES PHOSPHATES ET DES PHOSPHITES PAR L'HYDROGÈNE OU PAR LE CHARBON.

La réduction des phosphates par l'hydrogène peut en effet donner naissance à des phosphures, mais elle nécessite une température élevée. Comme il est difficile de séparer le phosphate non décomposé du phosphure formé, on est amené à faire passer un courant gazeux prolongé dont l'effet est naturellement de provoquer la décomposition, si les corps que l'on cherche à préparer sont dissociables.

Rose n'a pu préparer ainsi qu'un seul phosphure ayant une composition définie. Struve, qui a repris ces expé-

riences, n'a pas été plus heureux. En réfléchissant à l'impossibilité de maintenir une atmosphère saturée de phosphore, on peut s'expliquer aisément ces résultats.

J'ai essayé de réduire quelques phosphites, mais quoique l'opération ait été effectuée à une température moins élevée qu'avec les phosphates, les résultats n'ont pas été plus satisfaisants.

On peut également obtenir les phosphures en traitant les phosphates par le charbon. Nous ferons encore la même remarque que plus haut; il faut chauffer fortement pour provoquer la réaction et, comme la quantité de phosphore mise en jeu est limitée, la destruction du corps produit peut s'effectuer aisément.

V. — ACTION DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SUR QUELQUES COMBINAISONS MÉTALLIQUES.

Rose, en étudiant le phosphure d'hydrogène, avait cherché à isoler des combinaisons de ce corps avec les chlorures métalliques, combinaisons qui devaient lui permettre de montrer les analogies de sa constitution avec celle de l'ammoniaque. Contrairement à son attente il y eut, dans la plupart des cas qu'il examina, formation d'un phosphure et dégagement d'acide chlorhydrique. Ce résultat imprévu lui fit essayer d'autres réactions du même gaz sur des corps contenant un élément non métallique susceptible de s'unir à l'hydrogène. Le sulfure de fer, par exemple, est transformé en phosphure quand on le soumet à chaud à l'action d'un courant de phosphure d'hydrogène.

La méthode n'a donné que des corps pulvérulents sans composition bien nette.

Je ferai remarquer, qu'ici encore il peut facilement se produire une décomposition du corps produit, pendant la réaction; l'hydrogène phosphoré ne pourra pas toujours régénérer le phosphore perdu.

VI. — ACTION DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ
SUR LES SOLUTIONS MÉTALLIQUES.

Ce fait que le phosphure d'hydrogène précipite, d'une solution de sulfate de cuivre, un corps contenant à la fois du cuivre et du phosphore attira presque simultanément l'attention de Landgrebe et de Rose et leur donna l'idée d'essayer de généraliser la réaction sur d'autres sels, espérant pouvoir l'utiliser pour la préparation des phosphures. Leurs tentatives ne furent pas couronnées de succès; aucun de ces deux savants n'obtint de résultats concordants; en outre les comptes rendus de leurs expériences présentèrent quelque désaccord. Berzélius ne fut pas plus heureux, et Winkler ⁽¹⁾ et Kulisch ⁽²⁾, qui plus tard reprirent les travaux de leurs devanciers, ne purent pas formuler de conclusions précises.

Les réactions que produit l'hydrogène phosphoré au sein de l'eau, contenant un sel dissous, sont en effet très complexes. Tout en se plaçant dans des conditions de température et de dilution identiques il est rare de voir les mêmes faits se reproduire toujours exactement; il se dépose, dans un certain nombre de dissolutions salines, une matière de couleur foncée dont la composition variable est fort difficile à déterminer. Ce précipité renferme toujours une certaine quantité de métal à l'état de liberté, mélangé à un phosphure et quelquefois aussi à du phosphore; il est impossible de fixer sa constitution au moyen de sa composition, car on ne connaît pas de réactifs capables d'effectuer une séparation nette de ces divers produits. Tous les dissolvants qui pourraient servir à éliminer le métal attaquent le phosphure de sorte que l'ana-

(¹) WINKLER, *Poggendorff's Annalen*, t. III, p. 443.

(²) KULISCH, *Liebig's Annalen*, t. CCXXXI, p. 327.

lyse du mélange devient illusoire, le dosage de l'élément métallique correspondant à la fois au phosphore qui a pu se former et au métal produit. Les nombres trouvés dans l'analyse de ces substances ne permettent que d'édifier des hypothèses.

Je citerai, à la suite de ces expériences, une modification de M. Schenk ⁽¹⁾ qui consiste à faire agir le phosphore et la potasse sur une solution d'un sel métallique. Sous l'influence de la chaleur il se dégage de l'hydrogène phosphoré qui transforme l'oxyde précipité en phosphore. En suivant le mode opératoire indiqué par l'auteur il ne m'a pas été possible d'obtenir, purs et exempts de phosphore libre, les deux corps qu'il a décrits.

Je n'ai pas limité mes essais aux seuls métaux que ce chimiste a étudiés. J'ai aussi soumis à l'action du phosphore rouge un certain nombre de solutions d'oxydes dans la potasse ou la soude sans arriver à produire autre chose que des mélanges phosphorés.

Quelques chimistes ont pensé que la présence de l'eau pouvait être nuisible : ainsi, Cavazzi ⁽²⁾ a opéré sur des liqueurs éthérées, mais sans mieux réussir que ses prédécesseurs.

De toutes les méthodes proposées jusqu'ici pour obtenir des combinaisons du phosphore avec les métaux, celle-ci donne les plus mauvais résultats : aucun des corps, prenant naissance dans ce genre de réactions, ne peut être isolé à un état de pureté satisfaisant.

VII. — ACTION DU PHOSPHORE SUR LES SELS MÉTALLIQUES EN PRÉSENCE DE L'EAU.

C'est un phénomène connu depuis longtemps qu'un bâton de phosphore blanc, plongé dans une solution de sul-

(1) SCHENK, *Journal of chemical Society*, 1873, p. 826.

(2) CAVAZZI, *Gazetta chimica italiana*, t. XIV, p. 219.

fate de cuivre, se recouvre d'un enduit noir constitué, d'après M. Sidot ⁽¹⁾, par du cuivre réduit et du phosphure de cuivre. D'autres métaux donnent des résultats analogues, mais il se forme toujours simultanément plusieurs corps et j'ai insisté précédemment sur la difficulté de leur étude.

J'ai remplacé le phosphore blanc, qui agit trop rapidement, par du phosphore rouge sans arriver à un rendement plus avantageux; je me suis toujours trouvé en présence de mélanges contenant un excès de phosphore. Des expériences, faites en tubes scellés, n'ont pas eu plus de succès.

Un certain nombre de combinaisons insolubles dans l'eau sont attaquées, quand on les maintient avec du phosphore rouge au sein de ce liquide. Un seul corps m'a donné un résultat bien net: c'est l'oxyde de cuivre qui se transforme lentement en phosphure cuivreux.

Il m'a semblé alors qu'en opérant, non plus avec des sels quelconques, mais avec des composés contenant déjà du phosphore dans la molécule, comme les phosphites ou les phosphates, il y aurait possibilité d'isoler un phosphure exempt de métal libre. Mes tentatives ont abouti heureusement avec le phosphite de cuivre, mais avec les autres phosphites et phosphates métalliques, tels que ceux de plomb, de bismuth, d'argent, de cadmium, de mercure, je ne suis arrivé à aucune conclusion satisfaisante et j'ai dû abandonner tout essai dans cette direction.

VIII. — ACTION DE QUELQUES COMBINAISONS DU PHOSPHORE SUR LES MÉTAUX.

Devant la difficulté d'obtenir des composés définis par les méthodes que je viens d'étudier, j'ai pensé à chauffer

(1) SIDOT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1454.

les métaux avec une combinaison binaire phosphorée dont le radical puisse donner un composé métallique exothermique et facile à séparer. Les fluorures, chlorures, bromures et iodures phosphoreux m'ont paru particulièrement propres à remplir le but que je me proposais, puisqu'ils peuvent fournir à la fois un phosphure et une combinaison métallique halogénée. J'ai successivement employé avec des succès divers ces quatre substances.

Le trifluorure de phosphore attaque les métaux à température généralement assez élevée (vers 700°); son emploi est à éviter par suite de son action destructive sur les matières qui composent les diverses parties de l'appareil avec lequel on opère. Souvent, pour ne pas dire toujours, le produit de la réaction est souillé de débris de silicates qu'il est impossible d'éliminer. J'ai pu, néanmoins, dans quelques cas exceptionnels, analyser et étudier les phosphures ainsi obtenus. Je préparais le fluorure phosphoreux par l'action du chlorure phosphoreux sur le trifluorure d'arsenic. Le gaz lavé et séché traversait un appareil analogue à celui qui est décrit ci-dessous.

Le trichlorure de phosphore m'a donné les meilleurs résultats; il réagit sur les métaux plus facilement que le trifluorure, son action corrosive sur le verre et la porcelaine est moins énergique et les chlorures formés sont aisément enlevables par lavage. Je signalerai en outre sa volatilité qui en rend l'emploi assez simple.

Un dispositif très commode est le suivant : un laveur de Cloëz, rempli de trichlorure, est adapté par son orifice de sortie à un tube de verre ou de porcelaine dans lequel on a placé des nacelles contenant le métal; on fait arriver par le tube d'entrée un courant d'acide carbonique pur et sec. Une grille ou un fourneau à gaz (suivant la température que l'on veut atteindre) supporte le tube; l'appareil est terminé par un petit tube de dégagement venant déboucher dans un vase plein d'eau.

Presque tous les métaux sont attaqués par le chlorure phosphoreux; ceux dont les chlorures ne sont pas stables, comme l'or et le platine, font exception ainsi que le mercure. Néanmoins, comme nous le verrons dans la suite, cette réaction ne donne pas naissance aux phosphures de tous les métaux sur lesquels agit le trichlorure de phosphore; car pour quelques-uns, à la température où l'on est obligé d'opérer, l'union du métal avec le phosphore ne se fait plus. Ce procédé ne peut pas être utilisé dans le cas où le chlorure n'est soluble que dans un réactif détruisant le phosphure formé.

On peut, dans quelques cas, se servir de tribromure de phosphore. Cette substitution ne présente que peu d'intérêt, car ce corps, moins riche en phosphore que le trichlorure, étant moins volatil, n'est plus entraîné que difficilement à la température ordinaire. On est donc obligé de le chauffer, si l'on veut en faire passer une quantité notable en peu de temps, ce qui complique la manœuvre.

Le biiodure de phosphore agit aussi sur un certain nombre de métaux, mais il n'y a pas de raison qui milite en faveur de son emploi. Contenant, à poids égal, moins de phosphore que le tribromure, il est aussi moins volatil; sa préparation est longue et coûteuse, son maniement est pénible.

Indépendamment des considérations qui précèdent, il y a lieu de donner la préférence au trichlorure de phosphore pour ce genre de préparation, car un certain nombre de bromures et iodures s'altèrent sous l'influence de la chaleur. Il y a toutefois à signaler le cas du mercure qui est attaqué facilement, quand on le traite par l'iodure de phosphore, tandis que le trichlorure et le tribromure sont sans action aucune.

Je n'ai pas seulement fait agir la vapeur des composés halogénés du phosphore dans les conditions ordinaires de pression, j'ai fait plusieurs expériences en tubes scellés

avec les chlorure, bromure et iodure. A part quelques exceptions, cette manière de procéder est moins avantageuse que la précédente. Il faut d'abord chauffer assez fortement, et encore on n'obtient de résultat qu'avec un nombre limité de corps; ensuite une température élevée occasionne des pressions assez considérables qui, jointes à l'altération que ces corps exercent à la longue sur le verre, augmentent les chances de rupture. Il est difficile aussi de bien isoler les divers produits formés : la matière reste imprégnée de composés phosphoreux et quelquefois de phosphore rouge dont on ne peut se débarrasser aisément. L'emploi de la chaleur, comme moyen de séparation, n'est pas à recommander car il provoque des décompositions.

Un certain nombre de métaux, comme on le sait, donnent des chlorures et des bromures doubles quand on les chauffe en tubes scellés avec ces composés phosphorés; dans ce cas particulier, on ne peut évidemment pas songer à utiliser ce mode opératoire.

J'ai essayé aussi de faire agir sur les métaux le sulfure de phosphore P^4S^3 . Ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès. Dans la plupart des cas il s'est formé un sulfure avec mise en liberté de phosphore.

IX. — ACTION DU PHOSPHORE SUR QUELQUES COMPOSÉS MÉTALLIQUES.

Indépendamment de l'action des trifluorure, trichlorure, tribromure et biiodure de phosphore sur les métaux, j'ai étudié et mis à profit la réaction du phosphore sur quelques combinaisons métalliques. Les seuls corps m'ayant donné de bons résultats sont les chlorures, quelques-uns traités par la vapeur de phosphore dégagent du chlorure phosphoreux et se changent en phosphures.

Voici le dispositif auquel je me suis arrêté : un tube de verre, parcouru par un courant de gaz carbonique et placé sur une grille à gaz, contient des nacelles de porcelaine

renfermant du phosphore rouge bien desséché et un chlorure anhydre : le gaz sortant de l'appareil vient traverser une couche d'eau, formant fermeture hydraulique, qui absorbe la plus grande partie du trichlorure. Après avoir chassé l'air, on chauffe le chlorure et le phosphore et, quand ce dernier commence à distiller, on élève la température jusqu'à ce que l'attaque se produise. On maintient alors la température juste assez élevée pour que l'opération, une fois commencée, ne puisse s'interrompre. (Les phosphures préparés lentement et à basse température sont les plus beaux.) Avant que tout le phosphore se soit volatilisé, on arrête le feu de manière à obtenir un refroidissement brusque, mais il faut avoir soin de laisser toujours dégager le gaz carbonique de manière à éviter la condensation de la vapeur de phosphore sur le produit. Si la transformation n'est pas complète, on peut recommencer le traitement par la vapeur de phosphore.

Pas plus que la précédente, cette méthode n'est générale ; car d'une part les chlorures peu stables de certains métaux, comme l'or et le platine, sont simplement détruits par la chaleur sans que le phosphore ait réagi et, d'autre part, s'il y a action, il n'y a que production de chlorure quand le métal considéré ne s'unit pas au phosphore à la température de l'expérience. Enfin, certains chlorures peuvent être chauffés et même volatilisés dans la vapeur de phosphore sans qu'il se produise aucun changement chimique dans les corps mis en présence.

Les chlorures ne sont pas seuls à pouvoir fournir des composés phosphorés ; le bromure d'antimoine, chauffé, en tube scellé, avec du phosphore dissous dans le sulfure de carbone, donne du phosphure d'antimoine. C'est un fait isolé, car la plupart des bromures et iodures ne se prêtent pas à un traitement analogue. Je n'insiste pas sur quelques expériences (sans portée pratique), faites pour essayer de réduire les fluorures.

Certains oxydes se transforment en phosphures quand on les chauffe dans la vapeur de phosphore; Renault a signalé l'oxyde de cadmium : j'ai reconnu que l'oxyde de plomb donnait lieu à la même réaction. Il est difficile d'obtenir ainsi des corps purs, car une partie du phosphore s'oxydant, le phosphure reste imprégné de composés oxygénés retenus par l'oxyde non décomposé.

Les sulfures sont rarement altérés quand on les traite par le phosphore; quelques-uns pourtant donnent du sulfure de phosphore et laissent le métal inattaqué, le sulfure d'étain seul a donné un sulfophosphure.

X. — ACTION DU PHOSPHORE ET DE L'HYDROGÈNE SUR QUELQUES CHLORURES ET OXYDES.

Comme certains chlorures résistaient à l'action du phosphore, j'ai eu l'idée de remplacer l'acide carbonique qui me servait à entraîner les vapeurs par un autre gaz, tel que l'hydrogène, capable non seulement d'empêcher l'oxydation, mais encore d'avoir une action chimique sur le chlorure. J'ai pu par ce moyen transformer les chlorures de chrome et de manganèse en phosphures.

Quelques oxydes traités de la même manière ont aussi donné naissance à des phosphures.

CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS DES PHOSPHURES.

Les phosphures sont des corps solides ayant le plus souvent l'éclat métallique. Nous allons examiner brièvement les quelques réactions qu'ils peuvent fournir en présence d'un certain nombre de corps.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène n'a pas pour ainsi dire d'action chimique proprement dite sur les phosphures. Je n'ai jamais constaté, en effet, la formation de

quantités appréciables d'hydrogène phosphoré dans mes expériences, quoique j'aie fait varier les températures entre d'assez larges limites. Si l'on chauffe un phosphure dans un courant de ce gaz, à une température suffisante pour provoquer un commencement de décomposition, l'hydrogène intervient seulement mécaniquement, en entraînant au dehors de l'appareil la vapeur de phosphore à mesure de sa production.

Action du chlore. — Le chlore attaque à chaud tous les phosphures en donnant un chlorure métallique et du chlorure de phosphore. Quelques composés pourtant résistent à l'action de ce métalloïde jusqu'à la température de 600°. Le phosphure de fer, par exemple, n'est attaqué facilement qu'au-dessus de la température de ramollissement du verre vert.

Action du brome. — Le brome se comporte en général comme le chlore mais moins énergiquement.

Action de l'oxygène. — Presque tous les phosphures, sur lesquels la chaleur n'a pas d'action sensible à la température de l'expérience, brûlent dans l'oxygène et se transforment en phosphate. Les phosphures des métaux inoxydables à température élevée se décomposent facilement; aussi donnent-ils, quand on les chauffe dans l'oxygène, de l'acide phosphorique et un résidu métallique. Les phosphures de fer, de nickel et de cobalt peuvent être chauffés à une température assez élevée sans s'oxyder sensiblement.

Action du soufre. — Le soufre transforme quelques phosphures en sulfures; il donne aussi des corps assez complexes, comme composition, contenant à la fois du soufre, du phosphore et un élément métallique.

Action de l'azote. — Ce que j'ai dit pour l'hydrogène peut se répéter pour l'azote. Ce gaz n'a d'autre effet que de renouveler l'atmosphère de l'appareil, quand on le fait passer sur un phosphure chauffé.

Action de l'eau. — Les phosphures des métaux alcalins et des métaux terreux décomposent l'eau ; il se produit un phosphate et il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Avec les phosphures de potassium et de sodium la réaction est particulièrement violente ; il y a explosion et projection de la masse enflammée.

Action des acides. — L'acide azotique attaque un certain nombre de phosphures et les transforme en phosphates ; quelques-uns restent cependant inattaqués par ce réactif et peuvent même être maintenus dans l'eau régale chaude sans subir d'altération.

L'acide chlorhydrique n'attaque que quelques phosphures tels que les phosphures de magnésium, de zinc.

Action de la chaleur. — Tous les phosphures perdent du phosphore, quand on les chauffe à une température suffisamment élevée ; quelques-uns de ces composés peuvent même être totalement décomposés. La décomposition est facilitée si l'on opère dans un courant de gaz inerte ; ce fait n'a rien d'anormal puisque, en renouvelant l'atmosphère de l'appareil, d'une manière continue, nous empêchons l'établissement d'une tension de vapeur de phosphore pouvant limiter le phénomène.

ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DES BIPHOSPHURES DE CUIVRE ET D'ARGENT.

Étant donnée la facilité avec laquelle certains phosphures perdent du phosphore, sous l'influence de la chaleur, il était intéressant de chercher à déterminer si ces corps pouvaient se dissocier et quelles étaient les tensions de la vapeur de phosphore aux diverses températures où l'on opérait. Parmi les phosphures qui peuvent se prêter à ce genre d'études, les biphosphures de cuivre et d'argent m'ont paru les plus commodes à étudier, car ils commen-

cent à dégager du phosphore à des températures relativement peu élevées.

Voici comment j'ai opéré : dans un petit ballon de verre dur de Bohême, de 80^{cc} environ, j'ai introduit le phosphore que je voulais étudier, puis j'ai fait le vide soigneusement et j'ai scellé à la lampe. Le ballon, entouré d'un petit équipage en fil de fer, était maintenu au centre d'une étuve, dont on pouvait faire varier la température, et une fois l'appareil réglé on chauffait pendant huit heures. Quand la durée de l'expérience était jugée suffisante, au moyen des fils de fer, on sortait le ballon de l'étuve le plus rapidement possible et on laissait refroidir au contact de l'air ambiant. Le ballon froid était ouvert sur de l'eau de brome et ensuite lavé plusieurs fois avec ce réactif. La liqueur ainsi obtenue renfermait tout le phosphore (à l'état d'acide phosphorique) déposé sur les parois du ballon et l'on y versait, en suivant les précautions d'usage, de la liqueur magnésienne. En ne prolongeant pas outre mesure l'action de l'eau de brome, l'altération produite sur le phosphore non décomposé était insignifiante. Le ballon était ensuite jaugé et par le calcul il était facile de déduire la tension correspondant au poids de phosphore trouvé dans chaque expérience.

J'ai employé avec succès pour ce Travail le genre d'étuve décrite par MM. Troost et Hautefeuille dans leur Mémoire sur les tensions de transformation du phosphore⁽¹⁾. La température était mesurée au moyen de la pince thermo-électrique de M. Le Chatelier; j'avais soin de placer la soudure chaude au contact du ballon de verre de manière à bien connaître sa température.

Mes expériences ont porté sur un intervalle de 250° environ, le ramollissement des récipients de verre ne m'a permis que d'arriver au voisinage de 600°. Exceptionnel-

(1) *Annales de l'Ecole Normale*, p. 255; 1873.

lement j'ai pu, une fois, aller jusqu'à 610°; en général, je n'ai pu dépasser pratiquement 570°; au-dessus de cette température les ballons s'aplatissaient complètement. L'impossibilité de fermer des ballons de porcelaine dans lesquels on ferait le vide m'a empêché d'étudier le phénomène à des températures plus élevées.

Voici le résultat de mes expériences :

Biphosphure d'argent.

Températures.	Durée de l'expérience.	Tensions en millimètres.
°	h	mm
350.....	8	0
390.....	8	58,6
450.....	8	109,1
520.....	8	172,9
610.....	8	214,5

Biphosphure de cuivre.

Températures.	Durée de l'expérience.	Tensions en millimètres.
°	h	mm
410.....	8	0
445.....	8	7,4
455.....	16	11,4
485.....	8	13,7
495.....	24	16,6
520.....	8	93,3
530.....	16	94,0
570.....	8	99,8

Si l'on examine en même temps les tensions de transformation du phosphore, on voit que l'on a bien à considérer des tensions de vapeur.

Les tensions de transformation sont, dans les intervalles de mes expériences :

Températures.	Tensions en atmosphères.
	^{mm}
360..... ^o	0,12
460.....	1,75
487.....	6,80
510.....	10,80
531.....	16
550.....	31
577.....	36

CHAPITRE III.

ANALYSE DES PHOSPHURES.

La détermination de la composition des corps que j'ai étudiés comprend le dosage du métal et celui du phosphore. Ces deux opérations doivent être précédées de la dissolution de la matière dans un réactif qui permette de faire passer le phosphore à l'état d'acide phosphorique, puisque cet élément est toujours pesé sous forme de phosphate.

Les phosphures n'étant pas solubles dans l'eau sont traités de préférence par des agents oxydants tels que l'acide azotique ou l'eau régale. Dans quelques cas pourtant il est nécessaire, pour les dissoudre, de recourir à d'autres moyens, car quelques-uns de ces composés résistent à l'action de l'eau régale.

Le chlore gazeux agit sur tous les phosphures, mais je n'ai utilisé son action qu'une seule fois, quand j'ai étudié les phosphures de fer. Les autres substances que j'ai eu à analyser pouvaient bien être transformées par ce métal-loïde, mais elles étaient facilement solubles dans les acides ou bien nécessitaient l'emploi d'une température supérieure au ramollissement du verre (j'ai renoncé à opérer dans la porcelaine dont l'opacité empêchait la surveillance de la réaction).

J'ai dû, pour ces derniers corps attaquables seulement à température assez élevée pour proscrire le verre de la composition de l'appareil, recourir soit à la potasse bromée, soit à la potasse fondante. Les phosphures que le premier de ces procédés laisse inaltérés sont toujours oxydés quand on les soumet au second traitement.

Quand on fait une fusion à la potasse, on peut abréger la durée de l'opération en ajoutant à la masse liquide de l'azotate de potassium. Il faut alors ne pas craindre de mettre un excès de ce dernier sel, car, au petit rouge, il se forme un azotite qui ne joue plus de rôle oxydant.

Une fois la dissolution de la masse effectuée, il faut souvent opérer une nouvelle transformation dans le cas où certains des éléments pourraient s'opposer à l'action ultérieure des réactifs.

Dosage du métal. — Les métaux qui peuvent être précipités par voie électrochimique se séparent facilement de l'acide phosphorique, mais le dosage électrolytique est restreint à un certain nombre de corps. J'ai pu doser ainsi le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cadmium, l'étain, le cuivre et l'antimoine. L'emploi du courant électrique m'a également permis de séparer le plomb de l'acide phosphorique, le métal se disposant, cette fois, à l'état de bioxyde.

J'ai opéré avec le dispositif de Classen. L'appareil se compose d'une capsule de platine de 200°c de capacité et d'un disque relié à un fil de même métal. Un support à tige de verre, sur laquelle glissent un anneau de laiton et une pince, permet de maintenir la capsule et d'introduire à l'intérieur de sa capacité le disque dont nous avons parlé. Les deux pièces du support sont munies de bornes auxquelles on fixe les rhéophores. Le circuit contient un commutateur communiquant à un ampèremètre et à une résistance variable : ces deux instruments, par une manœuvre très simple, peuvent être traversés par le courant ou mis hors circuit sans arrêter la marche de l'électrolyse.

La conduite est fort simple : on introduit la liqueur dans la capsule servant de cathode, sur laquelle le métal doit se déposer, puis on plonge le disque faisant fonction d'anode, jusqu'à environ 1^{cm} du fond. On met alors l'ampèremètre et la résistance dans le circuit et l'on règle cette dernière jusqu'à ce que le courant ait la densité voulue. L'opération, une fois mise en route, est abandonnée à elle-même. Dans le cas où l'électrolyse se fait à froid, il n'y a plus qu'à venir voir si l'action est terminée au bout du nombre d'heures jugé convenable ; si l'intervention de la chaleur est nécessaire, il est bon de surveiller la température et d'ajouter, environ toutes les deux heures, quelques centimètres cubes d'eau pour remplacer celle qui s'est volatilisée.

Pour reconnaître si l'opération est terminée, il suffit d'ajouter suffisamment d'eau dans la capsule pour faire monter le niveau du liquide de quelques millimètres au-dessus du bord supérieur de la couche de métal déposé, et de regarder obliquement, après avoir laissé agir le courant pendant une demi-heure environ. S'il n'y a plus rien à déposer, on voit nettement une petite bande brillante de platine, tranchant sur le dépôt métallique ; s'il reste, au contraire, du métal dans l'électrolyte, on ne voit qu'une seule couche uniforme puisqu'un nouveau dépôt s'est effectué.

Ces méthodes électriques sont bien précieuses pour les chimistes, car elles sont très exactes et n'exigent qu'une somme de temps modérée ; pendant que le métal se dépose l'opérateur peut, en toute sécurité, donner toute son attention à d'autres opérations.

Dans le cas particulier de l'argent, j'ai toujours séparé le métal à l'état de chlorure qui se dépose sans entraîner d'acide phosphorique.

Le bismuth, l'or, le platine, le cuivre, le cadmium et le mercure sont précipités, exempts de composés phospho-

rés, par l'acide sulfhydrique. Il est facile, une fois le sulfure obtenu, de faire passer le métal sous la forme habituellement usitée pour son dosage.

Les combinaisons du chrome et du manganèse sont les plus délicates à traiter. Ces phosphures ne peuvent être attaqués que par la potasse fondante qui les transforme en chromate ou en manganate et phosphate de potassium. La précipitation de l'acide phosphorique, en présence des chromates, par la liqueur magnésienne, n'est pas à recommander, quoiqu'elle soit indiquée par quelques auteurs; il y a toujours du chrome entraîné.

Il faut commencer par réduire les chromates et manganates en sels de chrome et de manganèse. On peut alors ajouter au sel manganoux du sulfure d'ammonium; la transformation est longue et en parlant de ce phosphure nous verrons plus loin les précautions à prendre pour qu'elle soit complète.

Il est plus facile d'arriver à un résultat satisfaisant en commençant, dès le début, par éliminer l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth. On dosera le chrome et le manganèse dans la liqueur débarrassée de l'excès de sel de bismuth.

L'emploi du molybdate d'ammonium est à éviter, car s'il permet de séparer les chromates et manganates des phosphates, il laisse aussi de l'acide molybdique difficile à enlever. Mes premières analyses de ces phosphures, faites en utilisant ce réactif, ont été particulièrement pénibles.

Dosage du phosphore. — Quand je l'ai pu, et lorsque ce corps n'était pas en trop petite quantité, je l'ai toujours dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les liqueurs débarrassées du métal sont concentrées, puis peroxydées, soit par le brome quand elles ne contiennent pas de sels organiques, soit par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, et évaporées à sec. Il suffit alors de reprendre par l'eau et de traiter la solution

neutralisée et pas trop étendue par le réactif magnésien. Je n'insiste pas sur les détails de cette opération si connue.

Dans quelques cas, j'ai dû précipiter d'abord l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate. Il suffit alors de dissoudre le dépôt dans l'eau ammoniacale et de le traiter par la solution magnésienne. Je ferai remarquer également ici que le molybdate d'ammonium ne doit être employé que rarement. Quand la liqueur ne contient que peu d'acide phosphorique, il vaut mieux le rassembler sous forme de composé molybdique, s'il n'est pas possible d'amener la solution à un petit volume; dans ces conditions, l'usage de la liqueur molybdique est à conseiller. Enfin, quand on n'entrevoit pas d'autre méthode, il faut bien se résigner à se servir de cette dernière, mais on doit remarquer que l'introduction du molybdène dans une liqueur, par suite des phénomènes d'entraînement, complique et compromet singulièrement les dosages que l'on se propose d'effectuer ultérieurement. J'ai une autre observation à faire sur ce sujet : c'est que toutes les solutions de molybdate, abandonnées pendant un certain temps, laissent déposer la plus grande partie de leur acide molybdique; il est donc de toute nécessité de vérifier son réactif avant de l'employer, car il est toujours inutile de surcharger de matières son analyse.

J'ai réussi, dans certaines circonstances, à séparer et à doser l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth. La méthode est commode, exacte et expéditive, si l'on prend les précautions voulues. Il faut d'abord neutraliser la solution sur laquelle on veut opérer, car le réactif préparé comme l'indique Chancel est déjà fort acide et l'insolubilité du précipité pourrait être amoindrie en opérant avec une trop grande acidité.

Je rappelle que l'on ne peut faire usage du réactif molybdique et surtout du réactif de Chancel que dans des liqueurs azotiques.

Je terminerai en signalant que la transformation intégrale des phosphures en phosphates demande quelque soin. Le traitement par l'acide azotique, même fumant, n'est pas toujours suffisant pour produire une oxydation complète et il est bon de chauffer les liqueurs avec du brome ou du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE IV.

DESCRIPTION DES PHOSPHURES.

Phosphure de potassium.

Chauffé dans la vapeur de phosphore, dans une atmosphère d'hydrogène, le potassium se combine au phosphore avec incandescence; la surface se ternit, puis le métal se transforme en une masse brune boursouflée. La réaction commence à s'effectuer un peu au-dessus de 300°, mais si l'on maintient la température au-dessous du rouge sombre, il reste toujours du potassium inaltéré, englobé dans la couche de phosphure qui le protège contre l'attaque du phosphore. En élevant la température vers 600°, la matière qui s'est produite et qui est constituée par un phosphure de potassium, contenant du métal en excès, se volatilise et l'on peut ainsi transformer tout le métal en phosphure. Cette manière d'opérer ne permet pas d'isoler le phosphure de potassium, car il y a décomposition partielle du produit. On trouve alors, dans la partie froide du tube, du phosphore condensé mêlé au phosphure de potassium.

Le phosphure de potassium qui se produit ainsi est

amorphe, et s'il ne contient pas de métal en excès, il est imprégné de phosphore rouge dont il est impossible de le séparer. Je n'ai pu en faire aucune analyse dans ces conditions. Ce phosphure de potassium est facilement inflammable, il se décompose au contact de l'eau avec violence en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

D'autres tentatives n'ont pas été plus heureuses. J'ai chauffé le potassium avec du phosphore de mercure sans résultat bien net.

Devant cet insuccès, j'ai essayé de tourner la difficulté et j'ai re préparé du phosphure de potassium par voie directe, en arrêtant l'action du phosphore avant la saturation complète, de manière à laisser un excès de métal. Il me semblait possible, en opérant ainsi, de séparer le métal du phosphure en chauffant le mélange dans le vide, mais contrairement à mes espérances, avant que le métal ait commencé à distiller, du phosphore s'est dégagé et est venu se condenser dans les parties froides du tube. Je n'ai plus trouvé dans la nacelle qu'une masse boursouflée, amorphe, retenant encore du phosphure de potassium, car au contact de l'eau elle dégageait de l'hydrogène phosphoré.

J'ai chauffé, sans résultat satisfaisant, du potassium dans une solution de phosphore dans le sulfure de carbone.

Phosphure de sodium.

Ce que je viens de dire pour le phosphure de potassium peut se répéter presque mot pour mot, touchant le phosphure de sodium. Si l'on opère au voisinage de 400° , on laisse du métal inaltéré et il reste comme produit de la réaction un mélange de phosphure et de sodium. Quand on cherche à élever la température pour faciliter la réaction, on n'arrive qu'à obtenir un corps souillé par du phosphore en excès.

Les propriétés du phosphure de sodium sont analogues à celles du composé correspondant du potassium; je signalerai toutefois deux accidents qui se sont produits après la préparation et qui tendraient à faire croire que ce corps peut faire explosion. Après la chauffe dans la vapeur de phosphore, au moment d'enlever la nacelle, je m'aperçus qu'elle était adhérente, collée par un morceau de phosphure tombé et fondu sous l'action de la chaleur. En cherchant à entraîner la nacelle avec un fil de fer, j'effleurai la surface du phosphure; aussitôt je vis la masse prendre feu avec déflagration et la matière enflammée fut projetée hors du tube en même temps qu'il se produisait une violente détonation. J'ai vu ce même fait se reproduire deux fois de suite.

Pour ces recherches sur les phosphures alcalins, j'ai employé avec assez de succès des nacelles de nickel. Ce métal résiste beaucoup mieux que la porcelaine à l'action des métaux fondus.

Phosphure de magnésium.

Plusieurs auteurs ont indiqué que le magnésium se combinait au phosphore. M. Parkinson (1) a même décrit un phosphure, qu'il a analysé et auquel il attribue la formule Mg^3P^2 . En réalité le corps qu'il a obtenu est voisin de cette composition et cela tient surtout à ce qu'il a opéré toujours dans les mêmes conditions en faisant réagir des poids de matières toujours dans le même rapport.

J'ai chauffé, comme ce savant l'indique, du phosphore rouge et du magnésium divisé (poids égaux) et j'ai constaté que, bien avant le rouge sombre, il y avait une réaction violente, accompagnée de projections hors du tube contenant le mélange.

(1) PARKINSON, *Journal of Chemical Society* t. II 5^e série, p. 309.

J'ai modifié alors ce mode opératoire primitif : j'ai fait passer un courant de vapeur de phosphore sur du magnésium divisé du commerce et j'ai constaté qu'au rouge sombre la masse changeait d'aspect et se ternissait. Le produit de la réaction était amorphe et répandait à l'air humide l'odeur caractéristique de l'hydrogène phosphoré. Quand j'ai essayé d'en déterminer la composition je me suis aperçu de l'impureté du corps étudié ; il contenait du phosphore, du magnésium et une assez grande quantité de matières étrangères, telles que du fer, du silicium et du carbone, provenant du métal. De l'analyse d'un pareil mélange on ne pouvait rien déduire.

J'ai recommencé mes tentatives avec du métal pur. J'ai distillé, dans le vide au rouge vif, le métal en lingots que l'on trouve dans le commerce ; sous cette dernière forme le métal est beaucoup plus riche.

Le magnésium pur se combine au phosphore vers 600°, la réaction s'effectue lentement, mais il est difficile de transformer intégralement la masse en phosphure : il faut alors élever la température. Il m'a été impossible de préparer du phosphure par voie directe, car aucun des vases que j'ai employés n'a pu résister à l'action combinée du magnésium et du phosphore. Le magnésium phosphoré ainsi obtenu est noir, friable, décompose l'eau, mais il est souillé des impuretés provenant des matières avec lesquelles il a été en contact.

Phosphure d'aluminium.

L'aluminium peut être chauffé dans la vapeur de phosphore jusque bien au-dessus de son point de fusion, sans qu'il y ait trace de combinaison.

Les méthodes que j'ai appliquées avec succès sur d'autres métaux (action du trichlorure de phosphore sur le métal ou du phosphore sur le chlorure correspondant) ne

peuvent être appliquées ici, les dissolvants détruisant le phosphore. J'ai constaté toutefois que si l'aluminium était attaqué par le trichlorure de phosphore il y avait simplement formation de chlorure d'aluminium et mise en liberté de phosphore. L'opération inverse n'a pas été couronnée de succès; le chlorure d'aluminium maintenu dans la vapeur de phosphore, avec ou sans l'aide de l'hydrogène, est resté inaltéré.

De l'aluminium divisé a été chauffé en tubes scellés avec du chlorure phosphoreux. A 270° il y a eu réaction : il s'est formé du chlorure d'aluminium et en même temps il s'est formé une matière rougeâtre. J'ai ouvert les tubes et je les ai débarrassés de l'excès de trichlorure de phosphore en les chauffant au bain-marie après les avoir reliés avec une trompe. On arrive ainsi à éliminer ce corps si l'on a soin de recommencer l'opération plusieurs fois, en remplaçant l'air extrait du tube par un gaz inerte sec. J'ai alors scellé les tubes et j'ai placé dans une bouteille à soufre la partie du tube renfermant la matière solide; l'autre portion du tube était coiffée d'un tube en fer refroidi par un courant d'eau. Au bout de quelques heures de chauffe, l'extrémité froide contenait le chlorure d'aluminium. En ayant soin de faire le vide dans le tube cette sublimation s'effectue aisément. Le résidu non volatil est presque uniquement formé de phosphore rouge; pourtant au contact de l'eau il y a un faible dégagement d'un gaz inflammable, ayant l'odeur de l'hydrogène phosphoré. La petite quantité de gaz produit montre que le phosphore d'aluminium formé est en proportion très minime.

Phosphure de chrome.

On sait peu de chose sur les combinaisons du chrome et du phosphore; H. Rose (¹) dit bien que l'hydrogène

(¹) ROSE, *loc. cit.*

phosphoré transforme à chaud le chlorure chromique en protophosphure de chrome, mais il ne donne aucun renseignement sur la manière dont il a pu déterminer la composition de ce dernier corps ; après lui Martius (¹) a préparé un composé analogue en traitant le bichromate de potassium par la vapeur de phosphore, mais sa méthode d'analyse étant critiquable et ses résultats incomplets, il est difficile d'admettre qu'il a bien eu affaire à un phosphure pur et défini.

J'ai repris l'étude du phosphure de chrome.

Action du phosphore sur le chrome. — J'ai cherché d'abord à isoler du phosphure du chrome par voie directe. La seule manière d'obtenir facilement ce métal pur est la réduction de l'oxyde par le charbon au four électrique ; le chrome est généralement très dur et il est impossible de le réduire en poudre fine. Je me suis vu obligé de l'employer pour mes expériences en fragments très irréguliers.

Vers 600° le chrome est lentement attaqué par le phosphore, il perd son éclat métallique et sa ténacité. On trouve après l'opération une masse noire, peu brillante, cassante, mais qui résiste encore à l'action du pilon. En réalité, la périphérie des grains est seule phosphorée ; l'intérieur est du métal presque pur. Broyée et soumise à l'action du phosphore, la matière en absorbe encore ; mais, par suite de l'état physique du métal, la saturation ne s'effectue pas et des échantillons différents, traités plusieurs fois, ne m'ont pas donné de produits homogènes.

La teneur en phosphore n'a jamais dépassé 21 pour 100.

L'expérience répétée à plus haute température (900°) n'a pas fourni de meilleurs résultats.

Action du trichlorure de phosphore. — J'ai essayé de préparer aussi du phosphure de chrome en faisant agir le

(¹) MARTIUS, *Liebig's Annalen*, t. CIX, p. 83.

chlorure de phosphore sur le chrome métallique. Au-dessus de 500° il se fait du chlorure chromeux et un phosphure noir pulvérulent, amorphe. Pour arriver à une transformation complète, il faut recommencer le traitement par le trichlorure, après avoir écrasé les grains inattaqués. Comme il faut laver pour enlever le chlorure chromeux, l'eau altère un peu le phosphure et l'on a finalement un corps assez impur, ne contenant jamais plus de 12 pour 100 de phosphore.

Action du phosphore sur le chlorure chromique. — Le chlorure chromique est réduit à l'état de chlorure chromeux. En joignant l'action de l'hydrogène à celle du phosphore, on transforme ce dernier corps en phosphure de chrome.

Protophosphure de chrome CrP.

Préparation. — On place dans un tube de verre dur de Bohême les nacelles contenant le phosphore et le chlorure, puis on fait passer un courant d'hydrogène et, quand l'air est chassé, on chauffe la partie du tube qui contient le chlorure chromique progressivement jusqu'au rouge. Quand le ton rouge est atteint, on chauffe d'abord la partie antérieure du tube jusqu'à ce que tout le phosphore soit presque disparu; à ce moment, on éteint le feu, de manière à obtenir un refroidissement brusque, et l'on maintient le courant gazeux assez rapide pour empêcher le phosphore en vapeur, qui remplit le tube, d'aller se condenser sur les produits de la réaction. Il y a avantage à se servir d'un tube assez long, car sans cela le phosphore se condense dans le tube de dégagement et le bouche.

Le phosphure est mêlé de chlorure chromeux non décomposé; on le purifie par des lavages à l'eau distillée chaude à laquelle on a mêlé de l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Le protophosphure de chrome est gris;

vu au microscope, il a une structure graphitoïde et l'aspect du charbon des cornues.

Action des réactifs. — L'eau régale et les acides sont sans action ; le chlore au contraire l'attaque avec incandescence. Le phosphure de chrome se dissout lentement dans la potasse en fusion.

Analyse. — La séparation de l'oxyde de chrome et de l'acide phosphorique est pénible et délicate ; l'électrolyse ne peut pas être employée et les méthodes indiquées par les auteurs ne se prêtent pas à une détermination rigoureuse ; ainsi il n'est possible, comme le dit Rose, d'effectuer la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien en présence d'un chromate sans entraîner de chrome. Voici comment j'ai opéré :

I. Le corps pulvérisé finement est traité par de la potasse et de l'azotate de potassium fondus ; on élève progressivement la température jusqu'au petit rouge et l'on abandonne à fusion tranquille pendant au moins une heure et demie. La masse refroidie est reprise par l'eau bouillante et l'on a ainsi une solution de chromate et de phosphate de potassium que l'on acidule par l'acide azotique et dans laquelle on verse un excès de réactif molybdique. Le phosphomolybdate est filtré et transformé en phosphate ammoniaco-magnésien. Dans le liquide restant se trouve tout le chrome, associé à du molybdène ; on réduit, par l'alcool et l'acide chlorhydrique, le chromate en sel chromique, on neutralise et l'on précipite au moyen du sulfure d'ammonium. Le sesquioxyde de chrome entraîne avec lui du sulfure de molybdène que l'on élimine par digestion prolongée avec du sulfure d'ammonium. Après des lavages à l'eau bouillante, on redissout dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite à nouveau le chrome au moyen de l'ammoniaque, cette fois. Ainsi obtenu le sesquioxyde est suffisamment débarrassé des matières qui l'accompagnaient.

II. On peut aussi après la fusion, aciduler par l'acide azotique et faire bouillir avec de l'alcool. Quand toute la masse est transformée en sel de chrome, on verse de l'azotate de bismuth et l'on pèse l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth. Après avoir enlevé l'excès de réactif au moyen de l'acide sulfhydrique, on précipite le chrome comme à l'ordinaire.

	Trouvé.	Calculé pour Cr P.
Chrome	62,87	62,93
Phosphore	36,24	37,07
	99,11	100,00

Phosphures de manganèse.

Tous les phosphures de manganèse décrits dans les Mémoires ont une constitution variable avec chaque expérimentateur. Schüöter seul signale un corps défini qui n'a jamais été reproduit; étant donnés les procédés imparfaits employés, à l'époque de son travail, pour préparer le manganèse métallique et l'incertitude de ses analyses, on est amené à mettre en doute l'existence de ce phosphure. Wöhler et Merkel (¹), en calcinant un mélange soit de bioxyde de manganèse, de cendre d'os et de charbon, soit de phosphate manganeux, de charbon et de borax, ont trouvé un phosphure dont la composition ne peut être exprimé par aucune formule simple. En réduisant à nouveau le phosphate par le charbon, Struve (²) n'a pas été plus heureux que ses devanciers; le phosphure qu'il a obtenu est plus riche en phosphore que celui de Wöhler et Merkel, mais les divers échantillons ne sont pas comparables.

(¹) WÖHLER et MERKEL, *Liebig's Annalen*, t. LXXXVI, p. 371.

(²) STRUVE, *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 321.

Action du phosphore sur le manganèse. — J'ai essayé d'étudier l'action du phosphore sur le manganèse, mais, par suite de la difficulté de se procurer du manganèse métallique pur, je n'ai pas pu avoir une grande précision dans mes résultats. J'ai constaté toutefois qu'entre 600° et 700° le manganèse absorbe jusqu'à 24 pour 100 de phosphore et donne une masse noire brillante et cassante.

Action du trichlorure de phosphore. — Comme le chrome, le manganèse se prête peu à ce genre de traitement : on ne recueille qu'une poudre noire, amorphe, difficilement soluble dans les acides. Pendant les lavages faits pour enlever le chlorure manganeux, le métal qui peut rester libre et le phosphore s'altèrent.

Les analyses de ce produit décèlent son impureté; il contient en moyenne jusqu'à 20 pour 100 de phosphore.

Action du phosphore sur le chlorure. — Quand on chauffe le chlorure manganeux anhydre dans la vapeur de phosphore, il ne s'effectue aucun changement; le phosphore distille et le composé manganeux reste inaltéré, même à température élevée. Si, comme je l'ai fait avec le chlorure chromique, on fait intervenir l'hydrogène, le chlorure manganeux se transforme en phosphore.

Phosphure de manganèse Mn^3P^2 .

Préparation. — On emploie le même dispositif que pour le phosphure de chrome. Quand le tube est rouge on voit des aiguilles cristallines pointer sur les bords de la nacelle qui contient le chlorure. L'opération est longue et, pour préparer des quantités relativement faibles de produit, il faut prolonger l'action du phosphore et de l'hydrogène pendant un temps assez considérable.

Les cristaux de phosphure sont empâtés dans du chlorure dont on les débarrasse par quelques lavages à l'eau chaude acidulée par l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Le phosphure de manganèse est cristallisé en petites aiguilles très fines, réfléchissant fortement la lumière; son éclat et sa couleur rappellent l'acérdèse, mais les cristaux sont dépourvus des cannelures longitudinales que l'on remarque sur ce dernier minéral. Les aiguilles sont trop aplaties pour pouvoir se prêter à une détermination cristallographique.

Action de la chaleur. — Au contact de l'air, ce phosphure s'oxyde lentement quand on le porte à une température élevée.

Action des réactifs. — L'acide azotique est sans action, l'eau régale et surtout le chlore et les alcalis fondus l'attaquent au contraire avec facilité.

Analyse. — I. On fond le corps pulvérisé avec de la potasse, puis on maintient au rouge très sombre pendant une heure et demie. On dissout dans l'eau la masse refroidie, puis on évapore à sec la liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique. Le résidu est repris par l'eau et la solution obtenue est additionnée d'ammoniaque jusqu'à formation d'un louche. On évapore à sec plusieurs fois après avoir ajouté du sulfure d'ammonium. Le précipité, qui contient tout le manganèse, est filtré, lavé et dissous dans un acide; un second traitement par le sulfure d'ammonium permet de séparer le manganèse exempt d'acide phosphorique. On réunit les liqueurs filtrées et les eaux de lavage, on les peroxyde et l'on y verse du réactif magnésien.

II. On peut aussi, après avoir transformé le manganate en sel de manganèse, opérer plus commodément la séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth. On enlève ensuite l'excès de sel de bismuth par l'hydrogène sulfuré, la liqueur ne renferme plus alors que le manganèse.

J'ai essayé de séparer l'acide phosphorique du manganèse par l'électrolyse, mais tout le métal ne s'est pas

déposé sous forme d'oxyde, une partie est passée à l'état de permanganate par suite de la présence des sels alcalins.

	Trouvé.	Calculé pour Mn^3P^2 .
Manganèse.....	72,70	72,65
Phosphore.....	26,46	27,35
	<u>99,16</u>	<u>100,00</u>

Phosphures de fer.

Un très grand nombre de phosphures de fer ont été cités dans les Ouvrages, mais la plupart d'entre eux n'étaient que des produits de décomposition. Les travaux des chimistes ont établi que le fer donne nettement trois phosphures : Fe^2P , FeP et Fe^3P^4 .

Le sous-phosphure a été étudié par Berzélius, Struve ⁽¹⁾ et Freese ⁽²⁾. Ce corps prend naissance quand on réduit le phosphate ferreux par le charbon, il se forme aussi dans la calcination ménagée du protophosphure ou lorsqu'on fait agir le phosphore sur le fer au rouge vif.

Schrötter, par l'union directe des éléments au rouge sombre, a préparé le premier le protophosphure de fer; Hvoslef, puis Struve, sont arrivés au même résultat. Rose et Free-e l'ont vu se produire dans d'autres réactions, par exemple dans le traitement du chlorure ferrique par l'hydrogène phosphoré.

Le phosphure Fe^3P^4 a été signalé par Rose et ensuite par Freese. Ces deux savants ont chauffé le fer métallique, le bisulfure de fer ou le chlorure ferreux dans un courant de phosphure d'hydrogène.

(¹) STRUVE, *Jahresbericht*, 1860-1867 (*Petersbourg Academie, Bulletin*, t. I, p. 453, et *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 321).

(²) FREESE, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXII, p. 225.

M. Sidot ⁽¹⁾ a décrit, il y a quelques années, un phosphure cristallisé Fe^4P qu'il n'y a pas lieu de considérer comme un corps défini; par la préparation même, ce chimiste s'est mis dans les conditions les plus favorables pour n'obtenir que du fer phosphoré puisqu'il maintenait fondu du fer saturé de phosphore, tant qu'il se dégageait des vapeurs inflammables ⁽²⁾.

Je mentionnerai encore une autre combinaison phosphorée du fer Fe^4P^3 , contestée par Freese, malgré les assertions de Struve. On verra que j'ai réussi à l'isoler pur et cristallisé.

J'ai été assez heureux pour augmenter cette liste déjà longue d'un nouveau corps, le sesquiphosphure de fer.

Action du phosphore sur le fer. — Au rouge sombre, le fer réduit se combine facilement au phosphore et donne du protophosphure de fer; au rouge vif, il ne se forme plus que du sous-phosphure. Si la chauffe est irrégulière et si la température s'élève ou s'abaisse notablement, on se trouve en présence de mélanges de protophosphure et de sous-phosphure, mélanges qui ont été pris quelquefois pour des combinaisons définies. Au voisinage du rouge blanc, le fer s'unit encore au phosphore; mais, comme le sous-phosphure est décomposable à cette température, on n'obtient plus que du fer phosphoré dont la richesse en phosphore va en s'affaiblissant à mesure que la température s'élève. Au rouge blanc, le fer ne retient plus que quelques centièmes de ce métalloïde.

(1) SIDOT, *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1425.

(2) En étudiant les phosphures de cuivre, j'ai trouvé aussi un phosphure qui cristallise nettement et qui n'est qu'un produit de la décomposition d'un autre phosphure. Je parlerai en temps et lieu de ce composé intéressant.

Phosphure de fer Fe^4P^3 .

En chauffant dans un courant d'hydrogène du phosphate ferrique, Struve a obtenu un corps gris, à éclat métallique, non magnétique, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. Quoique plusieurs analyses aient été faites, leur moyenne donne encore un écart avec la composition correspondante. Freese a montré que le phosphure était impur; aussi a-t-il nié son existence.

Par un procédé nouveau (l'action du trichlorure de phosphore sur le fer), je suis arrivé à préparer le phosphure Fe^4P^3 dans un état de pureté satisfaisant.

Préparation. — On fait passer un courant de vapeur de trichlorure de phosphore sur du fer réduit de l'oxalate; au rouge, il se forme du chlorure ferreux et du phosphure de fer. Il est important, pour la réussite de l'opération, de ne pas trop élever la température; sans cela on s'expose à produire une détérioration de la couverte de la nacelle et du verre du tube où s'effectue la réaction. On trouve alors dans ce cas, comme résultat, une masse de phosphure ayant l'air fondu et altéré par des débris de silicates.

On sépare le phosphure de fer du chlorure ferreux, auquel il est mêlé, par des lavages à l'eau distillée chaude, acidulée par l'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée seule.

On peut aussi préparer facilement ce corps en remplaçant le chlorure phosphoreux par le biiodure, j'ai obtenu ainsi de très jolis cristaux. Comme l'iodure de phosphore se décompose plus facilement que le chlorure de phosphore, l'attaque du fer se fait à température moins élevée, et c'est probablement à cette circonstance qu'est due la production de cette masse cristalline.

Propriétés. — Le phosphure Fe^4P^3 est gris, il a l'éclat métallique, il est cristallisé en prismes.

Action des réactifs. — Très peu altéré par l'eau régale, il est insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique. Le chlore et les alcalis fondus le détruisent facilement.

Action de la chaleur. — Au rouge, il perd du phosphore qui brûle, si l'on fait l'expérience au contact de l'air.

Analyse. — On chauffe le phosphure dans un tube de verre vert traversé par un courant de chlore; au rouge, il y a formation de chlorure ferrique, qui se sublime dans le tube, et de chlorure phosphorique, qui va se condenser dans une solution de potasse contenue dans un tube de Will et Warrentrap qui termine l'appareil. Quand toute la matière a disparu, on laisse refroidir, on lave le tube à l'eau chaude et l'on évapore les eaux de lavage auxquelles on a joint le contenu du tube à potasse préalablement acidifié par l'acide sulfurique. On évapore une seconde fois avec cet acide pour transformer les chlorures en sulfates et l'on redissout la masse dans un peu d'eau. On verse la liqueur chaude dans une solution, également chaude, concentrée, de 5^{gr} d'oxalate d'ammonium et l'on étend à 200^{cc}. On électrolyse alors à 70° environ avec 0,014 ampère (1) au début et 0,017 à la fin. Le contenu de la capsule est évaporé, et peroxydé soit par le brome, soit par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique; on précipite l'acide phosphorique comme d'ordinaire par le réactif magnésien.

	Trouvé.	Calculé pour Fe ³ P ³ .
Fer.....	71,04	70,64
Phosphore.....	29,44	29,36
	100,48	100,00

(1) Par centimètre carré.

Sesquiphosphure de fer Fe^2P^3 .

Ce corps se forme quand on fait agir le phosphore sur les chlorures ferreux ou ferrique.

Préparation. — On chauffe, au voisinage du rouge sombre, du chlorure ferrique dans la vapeur de phosphore. Le chlorure est d'abord réduit en chlorure ferreux qui, à son tour, se transforme en sesquiphosphure de fer et en chlorure phosphoreux. Si la réaction s'effectue lentement au rouge très sombre, le phosphure cristallise facilement; au contraire, si l'on fait passer trop rapidement la vapeur de phosphore ou si on laisse s'élever la température, on n'obtient plus qu'une matière simplement cristalline.

Après refroidissement, on trouve les nacelles qui contenaient le chlorure ferrique recouvertes d'une couche brillante qu'il faut laver pour la débarrasser du chlorure ferreux dont elle est imprégnée.

Propriétés. — Le sesquiphosphure de fer est gris d'étain, il cristallise en petits prismes.

Action de la chaleur. — On peut le chauffer au contact de l'air jusqu'au voisinage du rouge sombre sans l'altérer ou le décomposer; au rouge vif, il perd du phosphore et laisse un résidu métallique qui fond difficilement quand on le maintient dans la partie chaude de la flamme du chalumeau à air et à gaz d'éclairage.

Action des réactifs. — Ce phosphure est insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique, ainsi que dans l'eau régale.

Chauffé au rouge sombre dans un courant de chlore, le sesquiphosphure de fer est attaqué lentement; la réaction ne se fait rapidement qu'au voisinage de la fusion du verre vert. Le brome n'agit qu'à une température plus élevée.

Analyse. — L'analyse de ce corps a été faite, comme

celle du phosphore précédent, en traitant par le chlore, reprenant par l'eau les produits de sa décomposition, évaporant à sec et électrolysant la solution oxalique.

	Trouvé.	Calculé pour Fe^2P^3 .
Phosphore.....	45,61	45,37
Fer.....	54,35	54,63
	99,96	100,00

Phosphures de nickel.

Pelletier et Lampadius, les premiers, ont reconnu que le nickel se combinait au phosphore; la composition des phosphures qu'ils ont décrits n'a été déterminée qu'approximativement; elle est voisine de Ni^5P^2 . Schrötter, dans son Travail, n'a pas signalé le même corps; il est vrai qu'il opérait à une température moins élevée. Il y a quelques années, M. Garnier (1) a pu préparer le phosphure Ni^5P^2 nettement cristallisé.

Action du phosphore sur le nickel. — Vers 500° le nickel divisé, provenant de la réduction de l'oxalate, s'unit au phosphore. La matière s'agglomère en une masse friable; de terne qu'elle était elle devient brillante et sa couleur s'éclaircit; elle prend l'éclat métallique. Sa structure est d'apparence faiblement cristalline; l'examen microscopique n'y laisse voir aucune facette.

L'analyse montre qu'elle contient :

Nickel.....	70,77
Phosphore.....	28,53
	99,30

Cette composition ne correspond à aucune formule simple; elle est comprise entre celle de NiP et de Ni^3P^2 .

(1) GARNIER, *Bulletin de la Société de Minéralogie*, 1882, p. 17.

Cette dernière expression représente, d'après Schrötter, le phosphure qu'il a obtenu.

En élevant la température du métal au-dessus de 700° la composition change, elle s'éloigne de Ni^3P^2 et se rapproche de Ni^2P . On obtient alors une masse fondue, cassante, se séparant aisément en aiguilles, dans une direction très marquée.

	Trouvé.	Calculé	
		pour Ni^3P^2 .	pour Ni^2P .
Nickel.....	78,55	74,04	79,20
Phosphore...	21,76	25,96	21,80
	<u>100,31</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Vers 1000° il se produit une matière fusible, à l'éclat jaunâtre, se brisant facilement et dont la structure est cristalline. L'analyse montre qu'on se trouve en présence du phosphure Ni^3P^2 .

	Trouvé.	Calculé
		pour Ni^3P^2 .
Nickel.....	83,34	82,63
Phosphore.....	15,96	17,37
	<u>99,30</u>	<u>100,00</u>

Au delà, à 1100° environ, la quantité de phosphure retenue est moindre et elle diminue pour, à une température suffisamment élevée, n'être plus que de quelques centièmes.

Le nickel phosphoré, préparé par voie directe, est soluble dans l'acide azotique et surtout dans l'eau régale. Celui que l'on prépare à 500° laisse toujours un résidu très léger, mais suffisant pour expliquer la faiblesse des chiffres de son analyse.

Sous-phosphure de nickel Ni^2P .

Préparation. — On chauffe du nickel réduit de l'oxalate dans un courant de vapeur de trichlorure de phos-

phore. Au rouge, le métal se transforme lentement en phosphore et en chlorure de nickel. Il ne faut pas laisser la température atteindre le ramollissement du verre vert; l'omission de cette précaution donne une masse fondue, non cristallisée, altérée par la silice provenant de la couverture de la nacelle de porcelaine, qui contient le métal, et du verre du tube. Au début il se fait du phosphore Ni^5P^2 , puis, en continuant l'action du trichlorure, le corps devient du sous-phosphure.

Ce produit n'a plus besoin que de quelques lavages pour être purifié.

Propriétés. — Le sous-phosphure de nickel se présente sous l'aspect de petits cristaux d'un blanc jaunâtre.

Action des réactifs. — L'acide azotique et l'eau régale le dissolvent; le chlore et les alcalis fondus l'attaquent facilement.

Action de la chaleur. — Chauffé, il perd du phosphore et passe à l'état de phosphore Ni^5P^2 .

Analyse. — On dissout le corps dans l'acide azotique et l'on évapore à sec; le résidu est arrosé avec de l'acide sulfurique et chauffé au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs. On dissout dans l'eau, après refroidissement, et l'on verse la liqueur dans une solution concentrée et chaude d'oxalate d'ammonium; on étend d'eau et l'on électrolyse à chaud avec un courant de 0,010 ampère par centimètre carré. On dose l'acide phosphorique dans la liqueur, qui a déposé le métal, après l'avoir peroxydée.

On peut, au lieu d'une liqueur oxalique, électrolyser une solution ammoniacale. Dans ce cas, on se contente de sursaturer par l'ammoniaque en grand excès, au lieu d'ajouter de l'oxalate d'ammonium. On termine comme plus haut; mais l'électrolyse se fait à la température ordinaire.

	Trouvé.	Calculé.
Nickel.....	79,09	79,20
Phosphore.....	20,98	20,80
	100,07	100,00

Sesquiphosphure de nickel Ni_2P_3 .

Préparation. — Ce phosphure s'obtient, comme le phosphure correspondant du fer, par l'action du phosphore sur le chlorure de nickel anhydre. Il est important d'opérer aux environs de 500° et de ne pas dépasser le rouge sombre, car si, pour une légère élévation de température, la composition du corps peut rester la même, sa structure cristalline disparaît complètement.

Le produit de l'opération, lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, donne du phosphure pur.

Propriétés. — Le sesquiphosphure de nickel est gris, il a l'éclat graphitique. Très friable, il possède une structure cristalline et schisteuse bien marquée; il n'est pas magnétique.

Action des réactifs. — Insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique, il n'est pas attaqué par l'eau régale. Le chlore ne réagit sur ce corps qu'au voisinage de la température de fusion du verre vert. La potasse bromée, à chaud, transforme le sesquiphosphure de nickel pulvérisé en oxyde de nickel et phosphate de potassium.

Action de la chaleur. — On peut le chauffer au rouge sombre sans le décomposer; même au contact de l'air il n'est pas altéré. Au rouge vif, dans la flamme du chalumeau à air et gaz d'éclairage, il laisse dégager du phosphore et se change en une masse métallique phosphorée très peu fusible.

Analyse. — Le corps, pulvérisé finement et tamisé, est placé dans une fiole de verre que l'on ferme par un entonnoir et dans laquelle on fait couler une solution con-

centrée de potasse. On ajoute peu à peu du brome jusqu'à coloration persistante de la liqueur et l'on fait digérer au bain-marie pendant deux heures en agitant de temps en temps. Quand l'attaque est terminée on fait tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau, jusqu'à cessation du dégagement des vapeurs de brome. On verse alors le contenu de la fiole dans une capsule et l'on évapore à sec, puis on laisse au bain de sable jusqu'à disparition des vapeurs. L'analyse se termine alors comme celle du sous-phosphure de nickel.

	Trouvé.	Calculé pour Ni^2P^3 .
Nickel.....	56,18	55,93
Phosphore.....	43,26	44,07
	99,44	100,00

Phosphures de cobalt.

En traitant le chlorure de cobalt par l'hydrogène phosphoré ou le phosphate de cobalt par l'hydrogène, Rose a obtenu un phosphure auquel il a attribué la formule Co^3P^2 . Le produit est d'un aspect différent suivant le mode de préparation. D'après Schrötter, en chauffant le métal divisé dans la vapeur de phosphore, on aurait approximativement le même composé, mais Gmelin ⁽¹⁾ a fait remarquer que les chiffres de l'analyse répondent assez exactement à Co^4P^3 .

Ces deux corps sont pulvérulents, leur éclat est faiblement métallique, ils ne sont pas cristallisés.

Action du phosphore sur le cobalt. — J'ai maintenu du cobalt, réduit de l'oxalate, dans la vapeur de phosphore, et vers 500° l'union des éléments s'est effectuée; quelquefois même j'ai vu une vive incandescence au moment de la réaction.

(1) GMELIN, *Handbuch der anorganischen Chemie*.

La matière contient :

	Trouvé.
Cobalt.....	70,01
Phosphore.....	30,31
	100,32

Entre 650° et 700° la proportion de phosphore diminue un peu et l'on se rapproche de Co^4P^3 :

	Trouvé.		Calculé pour Co^4P^3 .
Cobalt.....	71,01	70,69	71,73
Phosphore...	29,42		28,27
	100,43		100,00

J'ai essayé de continuer mes expériences vers 1000°, mais à cette température j'ai été arrêté par la formation de bleu de cobalt aux dépens de la nacelle de porcelaine et du tube. Dès lors je n'ai plus pu faire de déterminations analytiques présentant quelque certitude, gêné comme je l'étais par la présence de ce silicate.

Ces phosphures ont un aspect uniforme : ils sont noirs, ternes et sans structure cristalline apparente, ils sont fragiles et se pulvérisent avec peu d'efforts. L'acide azotique les dissout lentement.

Sous-phosphure de cobalt Co^2P .

Préparation. — On chauffe du cobalt, préparé comme précédemment, dans un courant de vapeur de trichlorure de phosphore; l'attaque du métal n'ayant lieu qu'au bon rouge, il est nécessaire d'opérer dans un tube de porcelaine. Il faut empêcher la température d'atteindre le rouge clair, sinon le chlorure phosphoreux altère la couverture du tube et de la nacelle; il se produit alors des combinaisons du cobalt avec ces silicates, combinaisons qu'il devient impossible d'éliminer dans la suite.

Une fois la réaction terminée, on ouvre l'appareil et l'on trouve dans la nacelle du sous-phosphure de cobalt souillé de chlorure; des lavages à l'eau distillée chaude, acidulée au début par l'acide chlorhydrique, permettent de le dégager.

Par suite de l'altérabilité des bromures et iodures de cobalt, le sous-phosphure ne se forme pas quand on remplace le chlorure de phosphore par le bromure ou l'iode correspondants; on n'obtient que des mélanges amorphes et non définis.

Propriétés. — Le sous-phosphure de cobalt est cristallisé en petites aiguilles prismatiques, grises, très éclatantes et assez dures.

Action de la chaleur. — Il perd du phosphore quand on le chauffe.

Action des réactifs. — Il est facilement dissous dans l'acide azotique et l'eau régale.

Analyse. — On dissout le corps dans l'eau régale, on chasse l'excès d'acide et l'on reprend la masse par l'eau. On neutralise et l'on fait tomber dans une solution concentrée d'oxalate d'ammonium. On chauffe s'il est nécessaire pour achever la dissolution et l'on électrolyse. Le restant de l'opération comprend les mêmes manœuvres que l'analyse du sous-phosphure de nickel. Le cobalt se dépose brillant et adhérent avec la même densité de courant; on peut le doser aussi en liqueur ammoniacale comme le nickel.

On trouve :

		Calculé pour Co ² P.
Cobalt.....	79,61	79,20
Phosphore.....	20,43	20,80
	100,04	100,00

Sesquiphosphure de cobalt Co^2P^3 .

Préparation. — On chauffe du chlorure de cobalt anhydre, exempt d'humidité dans la vapeur de phosphore. Au rouge très sombre la transformation s'effectue facilement, et l'on trouve après refroidissement une masse noire de sesquiphosphure de cobalt contenant encore des traces de chlorure de cobalt. Il faut pour cette préparation suivre les indications que j'ai données à propos du sesquiphosphure de fer.

Propriétés. — Le sesquiphosphure de cobalt est noir, très friable et donne, quand on le brise, une poussière cristalline, non magnétique, mais douée de l'éclat métallique.

Action de la chaleur. — Ce corps peut être porté au rouge sombre sans altération; maintenu au rouge vif dans la flamme du chalumeau à gaz, il perd du phosphore et laisse un résidu infusible.

Action des réactifs. — Le chlore ne l'attaque qu'à une température supérieure à celle du ramollissement du verre; les acides et l'eau régale sont sans action.

La potasse bromée l'attaque assez rapidement quand il est divisé.

Analyse. — On opère absolument comme pour le sesquiphosphure de nickel.

J'ai obtenu :

	Trouvé.	Calculé pour Co^2P^3 .
Cobalt	55,36	55,93
Phosphore.....	43,68	44,07
	99,04	100,00

Phosphures de zinc.

Les combinaisons du zinc avec le phosphore ont été étudiées avec le plus grand soin par plusieurs chimistes. Hvoslef ⁽¹⁾, qui a repris les premiers travaux de Pelletier et de Schrötter, a décrit deux phosphures ZnP^2 et Zn^3P^2 , Vigier ⁽²⁾, par l'action directe du phosphore sur le zinc, a isolé Zn^3P^2 en beaux cristaux; après lui Renault ⁽³⁾ l'a également reproduit cristallisé en modifiant légèrement le procédé de Hvoslef.

J'ai pensé qu'il serait intéressant d'essayer de préparer les mêmes corps ou d'autres composés par les deux méthodes qui m'ont donné de si bons rendements avec les métaux précédents.

Action du trichlorure de phosphore sur le zinc. — Le zinc est difficilement attaqué par le trichlorure de phosphore; ce n'est seulement qu'au-dessus de 500° qu'il y a réaction et encore est-elle très lente. Il se produit du chlorure de zinc et le métal se recouvre d'une légère couche noire, amorphe et crevassée. Cette matière, que, malgré tous mes efforts, je n'ai pu débarrasser ni du chlorure de zinc ni du zinc en excès qui l'imprégnaient, répand à l'air humide l'odeur si connue du phosphore; elle dégage de l'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable au contact de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

Les analyses et l'examen que j'en ai faits m'ont montré que je me trouvais en présence d'un mélange très complexe.

Action du phosphore sur le chlorure de zinc. — Le chlorure de zinc, maintenu dans la vapeur de phosphore,

(1) HVOSLEF, *Liebig's Annalen*, t. C, p. 99, et *Jahresberichte*, 1856, p. 284.

(2) VIGIER, *Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 5.

(3) RENAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. IX, p. 162.

ne change pas d'aspect; à la température de sa volatilisation il distille sans altération et se condense avec le phosphore dans les parties froides.

La même expérience, recommencée dans un courant d'hydrogène, n'a pas eu une issue plus satisfaisante. Il s'est formé une matière grise fondue, se comportant avec l'eau comme le produit précédent. L'analyse montre qu'elle contient tout au plus 2 à 3 pour 100 de phosphore et qu'elle est constituée presque uniquement de chlorure de zinc, dans lequel j'ai vainement tenté d'isoler la petite quantité de phosphure de zinc qui lui est mélangée.

Analyse. — Le zinc se sépare très bien de l'acide phosphorique au moyen de l'électrolyse. En liqueur oxalique j'ai obtenu de très bons résultats, en ayant soin, par exemple, de toujours faire déposer le métal sur du platine cuivré. La pratique a montré que les dépôts électrochimiques de zinc n'étaient pas entièrement solubles quand on se servait de cathodes de platine.

Phosphures de cadmium.

Comme les phosphures de zinc les phosphures de cadmium ont été étudiés. Stromeyer ⁽¹⁾ avait constaté anciennement que le cadmium s'unissait au phosphore; Renault ⁽²⁾ et Vigier ⁽³⁾ étudièrent les conditions dans lesquelles s'effectuait la combinaison et décrivirent les deux phosphures CdP^2 et Cd^3P^2 .

J'ai essayé avec le métal les deux réactions que j'avais tentées avec le zinc : l'action du chlorure de phosphore sur le métal et l'action du phosphore sur le chlorure de cadmium. J'ai éprouvé les mêmes succès.

Pour l'analyse de ces corps j'ai facilement effectué la

(1) STROMEYER, *Schweigger Journal*, t. XXII, p. 362.

(2) RENAULT, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 285.

(3) VIGIER, *Bulletin de la Société chimique*, p. 5; 1861.

séparation de l'acide phosphorique et du cadmium par l'acide sulfhydrique.

Phosphures de cuivre.

On trouve souvent dans les auteurs cette expression : « Le cuivre s'unit au phosphore en toutes proportions ». Il me paraît plus exact de dire que, comme le métal forme facilement des alliages avec les phosphures de cuivre, on peut avoir des masses de cuivre phosphoré dont la teneur en phosphore est comprise entre des limites assez étendues. Comme les phosphures de cuivre sont très facilement décomposables par la chaleur, quand on essaye d'unir le cuivre et le phosphore, on trouve le plus souvent, comme résultat de l'expérience, une masse blanche, fondue, à l'aspect métallique, se brisant sous le choc du marteau; ce n'est autre chose qu'un alliage constitué par le cuivre en excès avec le phosphure produit.

Pelletier avait, le premier, réussi à obtenir du cuivre phosphoré soit par l'action directe des deux éléments, soit par l'action du cuivre sur un mélange d'acide phosphorique vitreux et de charbon. Schrötter ensuite prépara un phosphure de cuivre en chauffant au rouge sombre du cuivre divisé, dans la vapeur de phosphore; d'après la composition que lui attribua l'auteur, ce corps répondait au sous-phosphure Cu^2P . Plus tard, Hvoslef, reprenant les expériences de Schrötter, obtint le même phosphure. Enfin Abel, opérant à température plus élevée, réussit à isoler une nouvelle combinaison moins riche en phosphore et dont la formule était représentée par Cu^3P . Je parlerai plus loin des essais de préparation du phosphure cuivreux de MM. Champion et Pellet.

Aucun des corps dont je viens de parler n'est cristallisé, ils sont de plus tous voisins d'une composition définie, mais ils n'y correspondent pas exactement. J'ai pensé alors

qu'il y avait lieu de reprendre l'étude de l'action du phosphore sur le cuivre.

Action du phosphore sur le cuivre. — J'ai fait passer du phosphore en vapeur, entraîné par un courant de gaz inerte, sur du cuivre chauffé à des températures de plus en plus élevées. L'analyse des corps obtenus m'a montré que la quantité de phosphore qui s'unissait au cuivre diminuait quand la température croissait, mais qu'en se plaçant dans les mêmes conditions elle était toujours la même.

A 360° on ne constate pas d'attaque, mais en opérant à température plus haute, à l'ébullition du soufre, on voit le métal se ternir et se recouvrir d'une couche grise de phosphure de cuivre. L'absorption du phosphore est extrêmement lente et il est difficile de transformer complètement tout le métal en phosphore. Le produit garde son aspect primitif, mais il devient extrêmement friable et se brise sous les doigts; la cassure laisse voir du métal inaltéré. Pour obtenir une réaction plus facile j'ai dû élever la température.

On obtient à 600° une masse à l'éclat métallique, fusible et dont la composition est voisine de Cu^2P^2 .

Voici l'analyse de deux échantillons provenant d'opérations différentes :

	I.	II.	Calculé pour Cu^2P^2 .
Cuivre	70,97	70,65	67,20
Phosphore..	28,27	»	32,80
	99,24		100,00

Il ne m'a pas été possible, en restant dans ces limites de température, de préparer un phosphure plus riche en phosphore et correspondant rigoureusement à Cu^2P^2 .

Si la température s'élève au-dessus de 600° la quantité de phosphore fixé par le cuivre diminue; une fois que la

chauffe avait été exagérée, j'ai trouvé que la teneur en phosphore n'était plus que de 25,08.

En laissant maintenant la température s'élever jusqu'au ramollissement du verre vert (650°-750°) la proportion de phosphore combiné est encore plus faible; voici, par exemple, l'analyse d'un phosphure de cuivre obtenu dans ces conditions. C'est un sous-phosphure de cuivre :

		Calculé pour Cu ³ P.
Cuivre.....	79,82	80,38
Phosphore.....	20,00	19,62
	<u>99,82</u>	<u>100,00</u>

Au rouge vif (900°) j'ai trouvé un phosphure analogue à celui décrit par Abel et auquel il avait attribué la formule Cu³P (¹). J'ai étudié plusieurs échantillons de ce phosphure et j'ai vu que la composition variait un peu avec la durée de la chauffe et qu'elle ne correspondait pas exactement à la formule donnée plus haut.

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour Cu ² P.
Cuivre	86,18	86,42	85,37	84,27	86,01
Phosphore.....	13,84	13,53	»	»	13,99
	<u>100,02</u>	<u>99,95</u>			<u>100,00</u>

Comme on le voit en comparant ces nombres qui représentent l'analyse de ces phosphures rangés suivant la durée de la chauffe, la quantité trouvée de cuivre est, contrairement à ce qui s'est passé jusqu'ici, constamment

(¹) Un phosphure de cuivre répondant à la formule Cu³P a été signalé dans les produits de décomposition du chlorure de cuprosodiphosphonium par M. Riban (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 581).

inférieure à la quantité théorique; l'écart peut aller jusqu'à 2 pour 100. Ce phosphore d'Abel se présente sous l'aspect d'une masse fondue, ayant l'éclat métallique et une cassure nettement cristalline.

Il n'y a pas lieu de le considérer comme un corps défini : sa constitution variable avec les conditions de formation nous y autorise, ce me semble, suffisamment.

J'ai pensé, en voyant cette absorption croissante de phosphore, qu'il y avait lieu d'insister sur l'action de ce corps et j'ai repris l'expérience en saturant de phosphore, non plus du cuivre, mais du phosphore décrit précédemment. En ayant soin, une fois l'expérience terminée, de refroidir rapidement, tout en laissant passer le courant de vapeur de phosphore, j'ai trouvé une masse recouverte de petits cristaux en quantité assez faible.

Le corps que j'ai obtenu est parfaitement défini; sa composition est constante, elle est exprimée par Cu^5P^2 . Enfin, si nous élevons la température, la quantité de phosphore retenue par le métal diminue encore et arrive à n'être plus que d'environ 7 pour 100 à 1400° ; on trouve alors les cuivres phosphorés décrits par MM. de Ruoltz, Montchal ⁽¹⁾ et de Fontenay.

Phosphure pentacuvrique Cu^5P^2 .

Préparation. — Ce corps se produit quand on chauffe le cuivre au rouge vif dans la vapeur de phosphore.

Il faut avoir soin, quand on arrête l'opération, de laisser refroidir dans la vapeur de phosphore, afin d'éviter la décomposition du phosphore. On devra aussi penser à chasser le phosphore en excès quand l'appareil ne sera plus qu'au rouge très sombre, de manière à empêcher les condensations; j'ai insisté du reste sur les précautions à

⁽¹⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 783.

prendre quand on prépare les phosphures directement par l'action du phosphore sur les métaux.

Ce produit prend également naissance quand on chauffe le cuivre au rouge dans un courant de trifluorure ou de vapeur de trichlorure de phosphore.

On trouve, après l'opération, une masse de phosphure de cuivre, blanc, fondu, sur laquelle se trouvent de petits cristaux de phosphure pentacuvrique.

Propriétés. — Ce corps se présente sous forme de prismes hexagonaux portant les faces p et m avec les modifications b^1 . Les mesures goniométriques ont donné :

pb^1	116,7
pm	90
mm	120

d'où l'on déduit la relation axiale $a : c = 1 : 0,5661$.

Ces cristaux peuvent atteindre jusqu'à 3^{mm} de longueur; ils sont gris d'acier, très brillants, durs et cassants.

Action de la chaleur. — Chauffé au rouge sombre, au contact de l'air, il s'oxyde et perd du phosphore. Maintenu à la température de sa formation dans un courant de gaz inerte, il donne une masse blanche dont la composition se rapproche plus ou moins de Cu^3P . Ce fait peut se produire dans la préparation si la vapeur de phosphore cesse d'arriver; le gaz inerte renouvelle sans cesse l'atmosphère du tube et facilite le départ du phosphore. Un échantillon, porté à 1400°, n'a plus conservé que 8 pour 100 de phosphore.

Action des réactifs. — Ce phosphure se dissout facilement dans l'acide azotique et brûle dans le chlore. Exposé à l'air humide il se ternit et se recouvre d'une couche de phosphate de cuivre.

	<i>Analyse.</i>		Calculé
	Trouvé.		pour
			Cu ^o P ² .
Cuivre	83,28	83,53	83,66
Phosphore.....	16,19	16,55	16,34
	99,47	100,08	100,00

J'indiquerai plus loin la méthode d'analyse qui m'a permis de déterminer la composition des phosphures de cuivre.

Sous-phosphure de cuivre Cu^2P .

On a donné anciennement le nom de *phosphure cuivreux* ou de *protophosphure de cuivre* à de nombreux produits phosphorés du cuivre; Berzélius fit remarquer, avec raison, que cette désignation était absolument inexacte, car aucun des corps décrits à l'époque où il fit cette observation n'avait une composition, même approchée, permettant de lui attribuer cette qualification. En effet, on ne connaissait pas de phosphure contenant plus de 20 pour 100 de phosphore; par contre, tous ces corps étaient voisins, par leur composition, de Cu^2P , le sous-phosphure de cuivre.

Schrötter d'abord, et Hvoslef ensuite, ont montré que le cuivre, chauffé au-dessous du rouge dans la vapeur de phosphore, se transforme en sous-phosphure de cuivre. En étudiant l'action du phosphore sur le cuivre j'ai pu obtenir ce composé facilement et en assez grande quantité.

Préparation. — Après plusieurs essais je me suis arrêté à un dispositif analogue à celui employé par Thénard pour la préparation du phosphure de calcium.

On met au fond d'un creuset de terre du phosphore blanc en fragments, puis l'on recouvre d'un têt percé de trous, sur lequel on place du cuivre en lames. Les quantités de cuivre et de phosphore ont dû être pesées de telle

sorte que ce dernier corps soit en excès. On pose alors le tout, muni de son couvercle, sur une grille, dans laquelle on a ménagé une ouverture suffisante pour laisser entrer le fond du creuset, de manière que le niveau de la grille soit à la hauteur de la séparation du cuivre et du phosphore. On entoure alors la partie supérieure avec un laboratoire de fourneau à reverbère, et l'on jette, dans l'intervalle, du charbon allumé.

Au bout d'une demi-heure environ, le cuivre est au rouge sombre et le phosphore, chauffé par rayonnement, commence à émettre des vapeurs; on glisse alors un bec Bunsen sous le creuset, et l'on maintient le feu jusqu'à ce que le phosphore en surplus, qui venait s'enflammer à l'ouverture, cesse de brûler. A ce moment, on retire l'appareil du feu et on l'abandonne au refroidissement. On trouve alors le phosphure ayant gardé la forme des lames de cuivre.

Cette préparation est délicate, et il faut prendre soin de ne pas laisser la température monter au delà du rouge sombre, car le sous-phosphure de cuivre est très altérable sous l'influence de la chaleur.

Propriétés. — Le sous-phosphure de cuivre est gris, doué de l'éclat métallique, à cassure cristalline. Extrêmement friable, il se laisse broyer avec la plus grande facilité.

Action de la chaleur. — Sous l'influence de la chaleur il se décompose et perd du phosphore; puis, au rouge vif, il fond et se change en une masse dure et cassante, analogue au phosphure, décrit par Abel, par sa composition et ses propriétés.

Action des réactifs. — L'air humide l'altère superficiellement, le ternit et lui fait perdre son éclat; chauffé au contact de l'air, il s'oxyde.

Les oxydants, le chlore, l'attaquent rapidement; l'acide azotique le dissout.

<i>Analyse.</i>				Calculé
	I.	II.	III.	pour Cu ² P.
Cuivre	79,82	80,08	81,89	80,38
Phosphore	»	»	18,65	19,62
			100,54	100,00

Dans la préparation de l'échantillon III, la température s'est élevée; aussi le corps a-t-il une teneur un peu faible en phosphore.

Phosphure cuivreux Cu²P².

Le phosphure cuivreux n'a pas été signalé à l'état de pureté; Hvoslef et, plus tard, Champion et Pellet, ont essayé de le préparer. Le corps décrit par Hvoslef est obtenu en réduisant, par l'hydrogène, le phosphate de cuivre; sa composition se rapproche de celle du phosphure cuivreux. Champion et Pellet ont procédé autrement, sans arriver à un meilleur résultat. Ils prennent du phosphure de cuivre à 20 pour 100 de phosphore, le mélangent intimement à un excès de phosphore rouge et portent la masse au rouge sombre. Ayant déterminé à l'avance la quantité de phosphore qui doit être fixée par la nouvelle combinaison, ils peuvent, en portant le creuset de temps en temps sur la balance, arrêter l'opération au moment où la constitution de la matière correspond à Cu²P². Je crois qu'il faut considérer la poudre grise ainsi obtenue comme un mélange et non comme une combinaison.

M. Emmerling, en chauffant du cuivre en tube scellé avec du phosphore, désigne également ainsi un corps qu'il considère comme du phosphure cuivreux. La manière de faire employée me donne lieu de croire encore que ce corps est un alliage; la composition n'est assurée que par une analyse incomplète.

Ayant constaté la difficulté de préparer des phosphures

de cuivre en proportion définie, par voie de combinaison directe, j'ai songé à essayer d'obtenir des phosphures par voie humide en soumettant des sels de cuivre à l'action du phosphore en présence de l'eau. M. Sidot ⁽¹⁾ avait déjà montré que le phosphore blanc réduisait une solution de sulfate de cuivre en donnant du cuivre métallique, de l'acide phosphoreux et un phosphure de cuivre (dont il ne donne pas la composition). J'ai pensé alors qu'en employant un sel métallique, tel que le phosphite, sel contenant déjà du cuivre et du phosphore combinés, il serait peut-être possible d'isoler un phosphure de cuivre exempt de cuivre métallique.

Déjà à froid, quand on laisse digérer au sein de l'eau un mélange de phosphore rouge et de phosphite de cuivre, on voit le phosphore se changer en une poudre grise cristalline qui est constituée par du phosphure cuivreux; la réaction s'arrête au bout d'un certain temps si l'on n'a pas soin de renouveler les surfaces. Une élévation de température favorise la transformation qui, même au bain-marie, est assez lente. Il est facile de se rendre compte de la marche de la préparation en traitant une petite quantité de la matière par l'acide azotique faible; le phosphure cuivreux se dissout rapidement alors et laisse le phosphore rouge comme résidu.

Préparation. — Voici le mode opératoire qui m'a permis d'obtenir ce corps : on introduit, dans un matras de verre vert ou dans un tube de même matière, du phosphore rouge, puis environ dix fois son poids de phosphite de cuivre; on ajoute de l'eau pour remplir au tiers, on scelle à la lampe et l'on chauffe à 130° pendant six heures. (En ne dépassant pas la température indiquée, on peut aisément obtenir un phosphure exempt de cuivre réduit.)

(1) SIDOT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1454.

Le phosphure cuivreux ainsi préparé est mélangé à un excès de phosphite de cuivre; on l'en débarrasse par des lavages par décantation à l'eau ammoniacale, puis à l'eau ordinaire, et l'on sèche dans le vide. Ces lavages doivent être faits très rapidement et ne pas être prolongés outre mesure, car l'ammoniaque, même étendue, n'est pas sans action sur ce corps; abandonné dans l'eau ammoniacale, ce phosphure s'oxyde lentement au contact de l'air et se dissout en colorant la liqueur en bleu. Malgré toute la célérité que j'ai pu apporter dans ces opérations, il m'a été impossible d'obtenir ce phosphure exempt d'une trace de produits d'oxydation.

J'ai constaté que le phosphite cuivreux pouvait être remplacé par d'autres composés cuivriques, et je citerai comme étant commode à employer l'oxyde de cuivre précipité. En traitant à chaud l'oxyde de cuivre, précipité par la potasse et soigneusement lavé, on peut facilement préparer le phosphure cuivreux.

Propriétés. — Le phosphure cuivreux se présente sous la forme d'une poudre grise cristallisée, rappelant un peu la plombagine par son aspect. Il est attaqué à froid par le chlore et le brome. L'acide azotique le dissout rapidement, l'acide chlorhydrique peut en dissoudre de petites quantités.

La solution chlorhydrique donne la réaction des sels cuivreux; la potasse précipite de la liqueur de l'oxydule de cuivre et l'azotate d'argent ammoniacal donne un dépôt d'argent métallique.

Analyse :

	Trouvé.		Calculé pour Cu^2P^2 .
Cuivre.....	67,18	67,00	67,16
Phosphore....	31,80	»	32,83
	98,98		100,00

La faiblesse de l'analyse tient à l'oxydation inévitable pendant le lavage.

Biphosphure de cuivre CuP^2 .

Préparation. — Ce corps se produit, soit quand on chauffe le cuivre avec les composés du phosphore et des halogènes, soit quand on chauffe le chlorure de cuivre dans la vapeur de phosphore.

I. On fait passer de la vapeur de trichlorure de phosphore entraînée par un gaz inerte sur du cuivre porté au rouge naissant. Il est particulièrement commode d'employer du fil de cuivre fin et roulé en spirale. L'attaque se fait facilement et l'on voit le cuivre se transformer en une matière grisâtre d'aspect métallique, en même temps que du chlorure cuivreux se dépose à l'extrémité du tube dans la partie froide. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir en ayant soin de continuer à faire circuler un courant lent de trichlorure de phosphore. On ouvre l'appareil quand il est tout à fait froid, et l'on trouve les parois et les nacelles qui contenaient le métal recouvertes d'une matière très brillante cristallisée, qui n'est autre que du biphosphure de cuivre. Si l'on n'a pas laissé la température s'élever jusqu'au rouge vif pendant la réaction, le phosphure est pur et bien cristallisé; l'omission de cette précaution expose à recueillir des produits de l'altération du phosphure fondu et de composition variable.

Le même corps s'obtient quand on remplace le trichlorure par le tribromure ou le biiodure de phosphore; il n'en est plus de même quand on opère dans un courant de trifluorure de phosphore; l'attaque n'a plus alors lieu qu'au rouge vif, c'est le phosphure Cu^3P^2 qui se produit.

II. Le biphosphure de cuivre peut encore être préparé en chauffant du chlorure cuivreux ou cuivrique dans la

vapeur de phosphore (dans le cas où l'on emploie du chlorure cuivrique, il y a d'abord réduction du chlorure cuivrique en chlorure cuivreux); il y a formation de chlorure phosphoreux et de biphosphure de cuivre. Il faut avoir le soin de ne pas atteindre le rouge sombre, sans cela on trouve comme résultat des cristaux qui par leur aspect ressemblent au biphosphure de cuivre, mais en différent par leur composition et se rapprochent de Cu^2P^2 . On se trouve en présence d'une pseudomorphose du biphosphure de cuivre, correspondant au phosphure de cuivre prenant naissance dans l'action du phosphore sur le cuivre, dans les mêmes conditions de température.

Préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes, le biphosphure de cuivre est souillé de chlorure cuivreux; on l'en débarrasse facilement en laissant séjourner au bain-marie la masse légèrement concassée, d'abord avec une solution de chlorure d'ammonium, puis avec de l'acide chlorhydrique faible. On lave alors plusieurs fois à l'eau par décantation, et, quand le liquide ne contient plus trace de chlore, on jette sur un filtre, on laisse égoutter et l'on sèche à 100° .

Propriétés. — Le biphosphure de cuivre est grisâtre et brillant, il réfléchit bien la lumière et par sa couleur et son éclat rappelle le silicium. Il est cristallisé en petites aiguilles prismatiques.

Action de la chaleur. — Chauffé, il perd du phosphore et laisse un phosphure plus riche en cuivre.

Action des réactifs. — Il est facilement attaqué par l'acide azotique, le chlore et le brome; l'acide chlorhydrique ne réagit que lentement.

Au rouge, il s'oxyde au contact de l'air et dégage du phosphore qui vient brûler à sa surface; mélangé à des oxydants tels que l'azotate ou le chlorate de potassium, il détone sous le choc.

Analyse :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé.
Cuivre . . .	50,88	50,79	»	»	51,77	50,40
Phosphore.	»	»	48,57	48,74	»	49,60
						100,00

Les échantillons I, II, III ont été préparés avec le cuivre et le trichlorure de phosphore, IV et V avec le phosphore et le chlorure cuivrique.

MÉTHODE D'ANALYSE EMPLOYÉE POUR DÉTERMINER
LA COMPOSITION DES PHOSPHURES DE CUIVRE.

On dissout le corps dans l'acide azotique et l'on évapore la liqueur à siccité. On reprend par l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide azotique et l'on précipite le cuivre, soit à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, soit à l'état de cuivre par le courant électrique.

Dans le premier cas, la solution fortement diluée est traitée à chaud par un courant prolongé d'acide sulfhydrique, puis le sulfure déposé est jeté sur un filtre, lavé avec une solution d'acide sulfhydrique et calciné au creuset de Rose dans un courant d'hydrogène après addition préalable d'un peu de soufre.

Quand j'ai dosé le cuivre électrolytiquement, j'ai employé indifféremment une liqueur azotique ou oxalique; la liqueur oxalique est obtenue en versant de l'ammoniac en excès jusqu'à redissolution du précipitant et en neutralisant par l'acide oxalique. J'ai toujours opéré de préférence sous cette dernière forme, car elle permet de laver le métal en courant ouvert (ce qui ne peut se faire quand il y a de l'acide azotique libre); cela évite l'évaporation de trop grandes quantités d'eau.

Le liquide dans lequel on a précipité le cuivre contient l'acide phosphorique; on termine l'analyse comme de coutume.

Phosphures de mercure.

Pelletier avait chauffé sans résultat du phosphore et de l'oxyde de mercure, délayés dans de l'eau; j'ai repris l'expérience et constaté qu'il y a finalement oxydation du phosphore et mise en liberté de mercure métallique.

Rose avait essayé de préparer un phosphure de mercure en faisant agir l'hydrogène phosphoré sur le bichlorure de mercure; il n'obtint que de l'acide chlorhydrique, du phosphore et du mercure.

D'autres tentatives n'avaient donné jusqu'ici que des produits fort impurs sur lesquels les auteurs étaient dans le plus complet désaccord. J'ai dû refaire l'étude complète de la question.

Action du phosphore sur le mercure. — A la température ordinaire, l'action du phosphore sur le mercure est nulle. Les deux vapeurs peuvent être chauffées sans qu'il y ait de changement; les résultats sont les mêmes en opérant, soit à la pression ordinaire, soit en tubes scellés. Après refroidissement, on trouve les deux matières condensées séparément.

Pour obtenir du phosphure de mercure, j'ai songé à traiter le mercure par les combinaisons halogénées du phosphore; le trichlorure et le tribromure ont été inactifs, mais le biiodure m'a permis d'isoler ce corps pur et cristallisé.

Phosphure de mercure, Hg_2P^4 .

Préparation. — Dans un tube de verre vert résistant et fermé à une extrémité, on introduit du mercure pur, puis son poids de biiodure de phosphore, et l'on ferme rapidement à la lampe. Il faut sécher les parois du tube avant d'y mettre les matières; on évite ainsi d'augmenter la pression par suite de la décomposition d'iodure de phosphore. On chauffe alors pendant dix heures entre 275° - 300° .

On trouve alors de l'iodure mercurique au milieu duquel sont implantés des cristaux brillants de phosphure de mercure. On casse le tube et on laisse séjourner la masse au bain-marie quelques heures, avec de l'acide azotique étendu, plusieurs fois renouvelé; on rince ensuite à l'eau distillée tiède et, quand toute acidité a disparu, on verse sur la matière une solution concentrée d'iodure de potassium. Par des lavages à chaud prolongés et réitérés avec cette dernière liqueur on débarrasse le phosphure de tout l'iodure mercurique. Un simple séjour de quelques minutes dans l'eau pure enlève l'iodure de potassium qui pourrait adhérer aux cristaux.

J'ai essayé d'effectuer la même réaction à la pression ordinaire, en maintenant le mercure dans la vapeur d'iodure de phosphore; j'ai trouvé ce mode d'opérer inférieur au précédent, car une faible élévation de température détruisant le phosphure de mercure, il ne m'a pas été possible d'obtenir de phosphure de mercure exempt des produits de sa décomposition.

Propriétés. — Le phosphure de mercure se présente en beaux cristaux d'aspect métallique, fort brillants, assez fragiles et donnant une poussière brune; réduit en lames minces, il est rouge foncé par transparence.

L'étude cristallographique de ce corps montre qu'il appartient au système hexagonal; on voit très nettement les faces p et a' , combinées avec un prisme hexagonal.

Inaltérable à froid, le phosphure de mercure se sépare sous l'influence de la chaleur en phosphore et mercure. Il brûle, au contact de l'air, quand on le chauffe.

Action des réactifs. — Projeté dans un flacon de chlore il s'enflamme à la température ordinaire. Les acides chlorhydrique et azotique sont sans action, mais l'eau régale le dissout facilement.

Analyse. — On traite le phosphure de mercure par l'eau régale et l'on évapore à sec. On reprend par l'eau,

on étend la liqueur et l'on fait passer dans la solution chaude un courant d'hydrogène sulfuré. Quand le sulfure de mercure est bien déposé, on le lave et on le jette sur un filtre taré. La liqueur filtrée, débarrassée de l'excès d'acide sulfhydrique, est concentrée et peroxydée; on y précipite l'acide phosphorique.

	I.	II.	Calculé pour Hg ³ P ⁴ .
Mercure.....	84,02	83,32	82,87
Phosphore.....	»	16,71	17,13
		100,03	100,00

Phosphure de plomb.

Le plomb ne s'unit pas directement au phosphore.

J'ai essayé par des moyens détournés d'obtenir du phosphure de plomb, je décrirai quelques-unes de mes tentatives.

Action des combinaisons halogénées du phosphore sur le plomb. — A température suffisamment élevée il y a réaction, mais le phosphore mis en liberté ne se combine pas au métal.

Action du phosphore sur le chlorure de plomb. — Le chlorure de plomb, même en présence de l'hydrogène, n'est que très difficilement attaqué par le phosphore. Il faut chauffer jusqu'au ramollissement du verre pour constater des traces de décomposition. On trouve après l'opération une couche de chlorure fondu; celle-ci est recouverte d'une pellicule de plomb, crevassée et gonflée, comme si elle avait été traversée par un dégagement gazeux. Ceci tend à faire croire que, si du phosphore a été retenu par le plomb, il s'est dégagé pendant la solidification.

Action du phosphore sur l'oxyde de plomb. — L'oxyde de plomb, chauffé dans la vapeur de phosphore, se transforme en un corps noir, contenant du phosphore

et des composés oxygénés du phosphore. J'ai repris l'expérience à 400°, dans un courant d'hydrogène : l'oxyde s'est transformé en une matière à l'éclat métallique, d'aspect cristallin mais qui ne contient que de 2 à 3 pour 100 de phosphore. En examinant avec attention le résultat de l'opération, on distingue de petits globules, disséminés dans la masse, qui montrent qu'il y a eu décomposition d'une notable partie de la substance.

Analyse. — On sépare facilement l'acide phosphorique du plomb par électrolyse en solution azotique. Il se dépose à l'anode du bioxyde de plomb qu'il est bon de redissoudre pour le précipiter à l'état de carbonate. La liqueur restante ne contient que de l'acide phosphorique.

Phosphure d'argent.

La combinaison directe du phosphore et de l'argent a été réalisée pour la première fois par Pelletier; seulement, la réaction ayant eu lieu à température élevée, pendant le refroidissement il y eut dégagement de phosphore. Plus tard Schrötter recommença l'expérience à plus basse température et décrivit les propriétés d'une matière d'aspect métallique, se coupant au couteau. Ce corps, qu'il considérait comme un sesquiphosphure, n'avait pas été reproduit jusqu'ici.

Il y a quelques années MM. Hautesfeuille et Perrey (*) ont étudié l'action de la vapeur de phosphore sur l'argent. Ces chimistes ont constaté « qu'à une température un peu inférieure à sa fusion l'argent absorbe rapidement le phosphore en vapeur, sous une tension un peu inférieure à la pression atmosphérique; qu'à une température au moins égale à celle où le métal phosphuré reste fondu, il retient une plus forte proportion du phosphore absorbé; qu'en

(*) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1378.

se solidifiant dans la vapeur de phosphore l'argent abandonne la totalité du phosphore combiné. La rapidité du refroidissement peut soustraire une partie du phosphore à la décomposition ».

Ces expériences montrent nettement qu'il n'est pas possible de préparer un phosphure d'argent stable, par l'action directe des éléments, dans ces conditions de température.

J'ai pensé qu'en traitant alors de l'argent divisé à température peu élevée par la vapeur de phosphore il serait peut-être facile d'obtenir une combinaison.

Action du phosphore sur l'argent. — L'argent, réduit par le sucre, maintenu vers 400° dans la vapeur de phosphore, perd rapidement son éclat et se transforme en phosphure. La réaction n'a plus lieu au voisinage de 500° et à partir du rouge on voit se manifester les phénomènes signalés par MM. Hautefeuille et Perrey.

Biphosphure d'argent Ag P^2 .

Préparation. — Le phosphure d'argent qui se produit quand on fait agir le phosphore sur l'argent à 400° est un biphosphure. On peut l'obtenir aisément en faisant arriver sur le métal du phosphore jusqu'à refus.

Le dispositif à employer est fort simple. Des nacelles de porcelaine, placées dans un tube de verre vert, contiennent l'argent et le phosphore. La partie du tube renfermant le métal est posé sur un chauffe-tube de M. Ditte (cet appareil permet d'avoir la température voulue); l'autre partie, où se trouve le phosphore, est chauffée plus fortement par des brûleurs à gaz. L'opération se fait dans une atmosphère d'acide carbonique, et un courant lent de ce gaz doit passer pendant toute la durée de l'expérience. Quand l'argent est à la température convenable, on porte au rouge sombre les nacelles de phosphore et

l'on continue jusqu'à ce que la presque totalité de ce corps se soit volatilisée. A ce moment on cesse l'action de la chaleur et l'on ralentit la vitesse de dégagement du gaz carbonique. Il est indispensable à ce moment de chasser l'excès de vapeur de phosphore remplissant le tube, mais il faut le faire lentement, de manière que le phosphore ait le temps de se refroidir avant que l'atmosphère soit formée uniquement de gaz carbonique. Si l'on arrêta tout de suite le courant gazeux on courrait le risque de voir du phosphore se condenser sur le produit.

Propriétés. — Le biphosphure d'argent est gris et cassant; l'examen au microscope révèle son éclat métallique et sa structure cristalline.

Action de la chaleur. — Chauffé vers 500° il se décompose; maintenu à la température de sa formation, dans un courant de gaz inerte, il se détruit lentement et laisse finalement un résidu d'argent métallique.

Action des réactifs. — Le biphosphure d'argent est soluble dans l'acide azotique; il est attaqué par le chlore, le brome et l'eau régale.

Analyse. — La matière est dissoute dans l'acide azotique et la solution, étendue d'eau, est traitée par l'acide chlorhydrique. On sépare et l'on pèse le chlorure d'argent; dans la liqueur filtrée, peroxydée par le brome, on dose l'acide phosphorique comme à l'ordinaire.

	Trouvé.		Calculé pour Ag P ² .
Argent . . .	64,02	64,01	63,53
Phosphore.	35,60	»	36,47
	99,62		100,00

Action du phosphore sur le chlorure d'argent. — Il était intéressant d'essayer de préparer ce corps au moyen de cette méthode, qui m'avait déjà permis d'isoler quelques

autres phosphures. En opérant dans les conditions où le biphosphure d'argent peut exister on obtient ce corps. J'ai distillé du phosphore sur du chlorure d'argent sans arriver à un rendement avantageux : une faible partie du chlorure s'est bien transformée en phosphure, mais la plus grande portion de la matière est restée inaltérée par suite de la lenteur de la réaction. A 400° j'ai préparé facilement du biphosphure; mais, dans une expérience où la température s'était élevée accidentellement, j'ai trouvé comme résultat une masse métallique fondue se coupant au couteau, rappelant par ses propriétés physiques le sesquiphosphure d'argent de Schrötter. L'analyse m'a montré que c'était un produit d'altération du biphosphure, qui ne contenait plus que 26 pour 100 de phosphore.

Action du trichlorure de phosphore sur l'argent. — A la température où se fait la réaction, le phosphure d'argent n'existe plus, aussi n'ai-je obtenu que du chlorure d'argent et du phosphore.

Phosphure d'étain.

Le proto-phosphure d'étain a été étudié par Vigier ⁽¹⁾ qui l'a isolé bien cristallisé.

J'ai essayé de préparer soit le même phosphure, soit d'autres composés par différents procédés.

Action du chlorure de phosphore sur l'étain. — A 500° l'étain est attaqué par le chlorure de phosphore, il se fait du chlorure et du phosphure d'étain. L'action s'arrête au bout d'un certain temps et le produit le plus riche que j'ai obtenu contenait 6,14 pour 100 de phosphore. J'ai répété l'expérience à température plus élevée, mais j'ai constaté que la teneur en phosphore était encore plus faible.

(1) VIGIER, *Bulletin de la Société chimique*, p. 5; 1861.

Cet étain phosphoré a une structure cristalline et possède des directions de clivage très marquées qui permettent de le briser avec la plus grande facilité (un barreau de 8^{cm} de longueur et de plus de 1^{cm} d'épaisseur se rompt de suite sous un seul effort). La cassure présente des facettes brillantes très nettes. La substance contient un excès d'étain; en la triturant avec du mercure il se sépare de petits feuillets cristallins de phosphore et l'étain libre se dissout. L'action de la chaleur ne permet pas de dégager ce phosphore du mercure en excès; au-dessus de 500° on ne peut chasser les dernières traces de mercure sans qu'il y ait décomposition.

L'étain phosphoré se dissout dans l'acide chlorhydrique avec production d'hydrogène phosphoré.

Action du phosphore sur le chlorure stanneux. — Le chlorure stanneux peut être distillé, en présence du phosphore et de l'hydrogène, sans décomposition.

Action du phosphore sur le sulfure stannique. — Quand on fait passer de la vapeur de phosphore sur du bisulfure d'étain, chauffé au rouge sombre, il y a réaction; il se produit du sulfure de phosphore liquide et un sulfophosphure.

Sulfophosphure d'étain $\text{Sn}^3\text{S}^2\text{P}$.

Préparation. — On fait passer un courant lent de vapeur de phosphore sur du sulfure stannique. En ayant soin de ne pas laisser la température atteindre le ramollissement du verre on obtient un produit de composition définie et cristallisé.

Propriétés. — Le sulfophosphure d'étain est gris noir, cristallisé en écailles brillantes, dont l'aspect rappelle l'oligiste micacé des volcans.

Action de la chaleur. — Le sulfophosphure d'étain est décomposable par la chaleur.

Action des réactifs. — Insoluble dans les acides et

l'eau régale, il s'attaque facilement quand on le chauffe dans un courant de chlore ou de vapeur de brome. On le dissout aisément en l'agitant avec de la potasse bromée ou chlorée *au bain-marie*.

Il s'oxyde quand on le chauffe au contact de l'air.

Analyse. — L'analyse de ce corps est assez pénible et j'ai dû faire un grand nombre d'essais avec tous les procédés de séparation indiqués dans les traités d'analyse. Voici la méthode à laquelle je me suis arrêté :

Le corps pulvérisé et passé au tamis est traité par une solution de potasse à laquelle on ajoute du brome goutte à goutte ; on doit avoir mis assez d'alcali pour obtenir une liqueur limpide et une attaque complète. On évapore à sec après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique et l'on reprend par une petite quantité d'eau, pour dissoudre dans le moins de liquide possible. On ajoute à la liqueur 6^{gr} d'oxalate d'ammonium, on chauffe pour effectuer la dissolution et l'on étend à 200^{cc}.

La séparation de l'étain se fait par électrolyse : on fait passer dans le liquide froid un courant de 0,011 ampère que l'on augmente jusqu'à 0,02 ampère à la fin. Il faut éviter un excès de sels potassiques, dont la présence dans la liqueur gêne l'électrolyse. La liqueur qui a déposé l'étain est évaporée à sec ; on ajoute alors assez d'eau pour dissoudre et l'on ajoute du brome. On chasse ensuite l'excès de brome et l'on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On dose l'acide sulfurique dans le liquide restant.

Quelques auteurs indiquent la séparation de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique comme pouvant s'effectuer en précipitant l'acide sulfurique, en solution acide d'abord par un sel de baryum. Je n'ai jamais trouvé de résultats concordants en opérant ainsi.

En modifiant un peu les opérations on peut employer cette méthode à l'analyse des phosphures d'étain :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sn}^3\text{P}^2\text{S}$.
Soufre.....	13,57	14,25
Phosphore.....	7,06	6,90
Étain.....	79,95	78,85
	100,58	100,00

Phosphure de bismuth.

Toutes les tentatives des chimistes pour obtenir le phosphure de bismuth sont restées sans résultat. J'ai étudié à nouveau l'action du phosphore sur le bismuth et je n'ai pas constaté d'absorption de la vapeur dans les limites de température où j'ai opéré (360° - 1000°). J'ai essayé, sans succès, de faire réagir les combinaisons halogénées du phosphore sur le bismuth métallique et le phosphore sur le chlorure. Dans le premier cas il se produit un peu de chlorure de bismuth et du phosphore, dans le second le chlorure se volatilise et il ne reste qu'une pellicule extrêmement faible qui a l'apparence d'un corps métallique solidifié pendant le dégagement d'un gaz.

L'oxyde de bismuth, chauffé vers 400° dans un courant d'hydrogène et de vapeur de phosphore, se transforme en une masse métallique qui renferme une trop petite quantité de phosphore pour être assimilée à un composé défini.

Analyse. — Pour déterminer la composition du bismuth phosphoré j'ai séparé le bismuth de l'acide phosphorique à l'état de sulfure. Le sulfure redissous et précipité a été traité par l'acide azotique et précipité par le carbonate d'ammoniaque. Le bismuth a été pesé à l'état d'oxyde, le phosphate à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Phosphures d'or.

D'après Pelletier l'or, à sa température de fusion, peut se combiner au phosphore; le métal devient cassant en retenant de petites quantités de ce métalloïde. Plus tard Edmund Davy ⁽¹⁾, en chauffant de l'or et du phosphore, en tube scellé, et Schrötter, en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de l'or porté à une température convenable, ont signalé la formation de phosphures d'or.

J'ai fait ressortir déjà les inconvénients du mode opératoire choisi par Edmund Davy et j'ai indiqué qu'il ne permettait que d'obtenir des composés très impurs.

Le phosphure d'or décrit par Schrötter n'a été reproduit par aucun chimiste, ou du moins aucun expérimentateur, s'il en a repris l'étude, ne l'a fait connaître; cet auteur lui donne, en outre, une formule qui n'est qu'approchée.

Les travaux de MM. Hautefeuille et Perrey ⁽²⁾ ont montré que l'or pouvait absorber la vapeur de phosphore, mais que, pendant le refroidissement, il y avait mise en liberté du phosphore et rochage. J'ai vu le même fait se manifester toutes les fois que j'ai chauffé de l'or à une température un peu haute, en présence de matières pouvant dégager des vapeurs de phosphore dans les circonstances où j'opérais.

J'ai repris les expériences de Schrötter et j'ai remarqué que ce phénomène du rochage n'avait pas lieu quand je ne laissais pas la température atteindre le rouge sombre.

Action du phosphore sur l'or. — J'ai chauffé de l'or divisé (obtenu, soit par calcination vers 200° à 250° du chloraurate de potassium, soit par précipitation du tri-

⁽¹⁾ EDMUND DAVY, *Philosophical Magazine*.

⁽²⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1378.

chlorure d'or par l'acide oxalique), dans la vapeur de phosphore, et j'ai constaté que ce dernier corps pouvait être distillé sur le métal sans qu'il y ait trace de combinaison. En élevant la température au voisinage de 400° , on voit le métal perdre son éclat, devenir gris et se boursoffler : si l'on essaye de monter plus haut, vers le rouge sombre, il n'y a plus de réaction. L'or s'unit donc au phosphore dans des limites extrêmement rapprochées au delà desquelles le métal reste inaltéré. Ce n'est qu'à partir du rouge que l'on constate les phénomènes étudiés par MM. Hautesenille et Perrey.

Phosphure d'or Au^3P^2 .

Préparation. — En insistant sur l'action du phosphore sur le métal je suis arrivé à préparer un phosphure de composition constante en restant dans les limites de température entre lesquelles il peut se produire. L'or et le phosphore, contenus dans des nacelles de porcelaine, sont introduits dans un tube de verre vert traversé par un courant de gaz carbonique et placé sur une petite grille à gaz (un chauffe-tube de M. Ditté).

L'opération se conduit comme la préparation du phosphure d'argent : il faut n'opérer que sur de très faibles quantités de matières, de manière que, l'appareil étant petit, sa température puisse s'abaisser rapidement.

Propriétés. — Le phosphure d'or est gris, très friable ; vu au microscope, avec un fort grossissement, il montre une masse caverneuse laissant apercevoir de petits pointements brillants qui indiquent sa structure cristalline.

Action de la chaleur. — Chauffé vers 500° il se détruit ; maintenu dans un courant de gaz carbonique, à la température de sa formation, il se décompose totalement si l'on fait passer le courant gazeux suffisamment longtemps.

Action des réactifs. — Il est attaqué par le chlore et l'eau régale.

L'instabilité du phosphure d'or permet de se servir de ce métal comme isolant dans les appareils de porcelaine portés au rouge vif et où circule de la vapeur de phosphore.

Ainsi j'ai employé une lame de ce métal pour empêcher l'adhérence d'une nacelle de porcelaine à un tube de même matière dans mes expériences sur l'altération des phosphures à des températures où les couvertes pouvaient être ramollies. Grâce à cet artifice, j'ai pu utiliser plusieurs fois de suite des tubes qui, sans cela, eussent été irrévocablement perdus.

Analyse. — Le phosphure d'or est dissous dans l'eau régale et la solution obtenue est évaporée presque à sec, après avoir été neutralisée par un carbonate alcalin (une évaporation complète entraînerait la réduction d'une petite quantité de chlorure). La liqueur chaude, étendue d'eau, est traitée par un courant prolongé d'acide sulfhydrique. Il ne faut pas filtrer le sulfure d'or dès qu'il s'est déposé, car il passe à travers les filtres, mais il faut abandonner le précipité au repos. Le sulfure d'or permet de déterminer la teneur en or de la matière. On dose dans le liquide restant l'acide phosphorique.

	Trouvé.			Calculé pour Au^3P^4 .
Or.....	83,92	83,43	83,73	83,79
Phosphore....	16,02	16,61	16,60	16,21
	99,94	100,04	100,33	100,00

Phosphures de platine.

Schrötter, en chauffant du platine réduit dans la vapeur de phosphore, a reconnu la formation d'un corps à l'aspect métallique qui ne correspond qu'à peu près au biphosphure de platine : Edmund Davy (1) recourant au même mode de formation, mais opérant à température vraisemblablement plus élevée, a décrit un autre phosphure dont la composition est intermédiaire entre celles du protophosphure et du biphosphure. Le même chimiste, en traitant le chloroplatinate d'ammonium par du phosphore rouge, a préparé une autre combinaison, plus riche en phosphore que les précédentes, mais ne possédant pas plus qu'elles une constitution définie.

Beaucoup plus tard, Clark et Joslin (2), en projetant du phosphore sur du platine incandescent ont obtenu une masse métallique fondue à laquelle l'analyse leur a fait attribuer la formule Pt^3P^2 ; d'après ces expérimentateurs, par l'action de l'eau régale, on séparerait de ce phosphure une partie soluble PtP^2 et une partie insoluble PtP . Au feu de moufle, le protophosphure perdrait du phosphore et se transformerait en sous-phosphure.

J'ai repris cette étude des phosphures de platine et je vais montrer que je n'arrive pas tout à fait aux mêmes conclusions que Schrötter et Davy et que les résultats des deux chimistes américains sont, sur certains points, en complet désaccord avec les miens.

Action du phosphore sur le platine. — Au rouge le platine travaillé est attaqué par le phosphore; on sait

(1) ED. DAVY, *Philosophical magazine* et *Schweigger Journal*, t. X, p. 382.

(2) CLARK et JOSLIN. *Chemisches centralblatt*, 1883, p. 56.

depuis longtemps, du reste, que les creusets de ce métal, dans lesquels on chauffe des substances capables de dégager du phosphore, sont souvent percés par suite de la production d'un phosphure de platine fusible.

Si l'on fait agir le phosphore sur du platine divisé, préparé par la calcination à basse température du chloroplatinate d'ammonium, la réaction se fait à température moins élevée que lorsqu'on se sert du platine employé dans les arts. En opérant ainsi j'ai pu isoler des combinaisons phosphorées.

J'ai commencé par distiller du phosphore sur de la mousse de platine; ensuite j'ai chauffé le métal d'abord dans la vapeur de phosphore à 300° , puis à 350° . Ces expériences ne m'ont rien donné.

J'ai alors élevé la température et j'ai vu l'attaque commencer lentement vers 500° ; il m'a été facile de la suivre, car la poudre de platine a perdu sa couleur noire et sa ténuité, elle s'est concrétée et s'est éclaircie. Ce phosphure de platine est gris noir, il se présente sous forme de petits grains métalliques durs et cassants. L'analyse de la matière fait voir qu'elle est formée de biphosphure de platine PtP^2 .

A 600° l'attaque se fait encore lentement, mais la composition de la masse n'est plus la même : on trouve alors qu'il s'est produit un phosphure plus complexe Pt^3P^3 .

Enfin, en recommençant l'expérience à des températures plus élevées, les produits tendent à se rapprocher d'un sous-phosphure; au rouge très vif ce corps lui-même paraît ne plus exister, car le métal ne retient plus que 4 pour 100 de phosphore.

Action du phosphore sur le chloroplatinate d'ammonium. — Quelques auteurs ont fait des expériences en employant, au lieu de platine métallique, ce chloroplatinate; cette manière d'opérer revient à se servir de la

mousse de platine, car ce corps est détruit par la chaleur bien avant que le phosphore réagisse.

Biphosphure de platine PtP^2 .

Ce corps paraît être la combinaison du platine la plus riche en phosphore, mais il est très difficile d'obtenir exactement ce phosphure, car, de même que le cuivre, le platine donne des alliages en toutes proportions avec le phosphore. J'ai pu constater que, en prenant toutes les précautions possibles pour empêcher la décomposition de se produire, on trouvait toujours une petite perte en phosphore.

Préparation. — On le prépare directement, en chauffant vers 500° de la mousse de platine dans la vapeur de phosphore.

Propriétés. — Le biphosphure de platine est en petits grains durs, fusibles et cassants, ne montrant pas de traces bien nettes de cristallisation.

Action de la chaleur. — Il perd du phosphore quand on le chauffe et se transforme en phosphure Pt^3P^5 .

Action des réactifs. — Les acides sont sans action, l'eau régale le dissout avec difficulté. Il est attaqué par les alcalis fondus.

Analyse. — On maintient le phosphure broyé finement avec de la soude en fusion, pendant une heure et demie. On laisse refroidir et l'on reprend la masse par de l'eau chaude; la solution est neutralisée (un excès d'acide causerait une précipitation incomplète) par l'acide chlorhydrique et l'on y fait passer de l'acide sulfhydrique. Le sulfure de platine filtré et calciné donne le platine. L'acide phosphorique se dose comme d'ordinaire dans le liquide peroxydé :

	Trouvé.	Calculé pour PtP ² .
Platine	77,51	76,15
Phosphore	22,15	23,85
	99,66	100,00

Phosphure de platine Pt³P⁵.

Quand on fait agir le phosphore sur le platine, vers 600°, il ne se forme plus de biphosphure; on trouve, comme résultat de l'opération, une matière métallique dont l'aspect et les propriétés chimiques rappellent le biphosphure. La permanence de sa composition et sa stabilité relative font que quelques chimistes le considèrent comme un phosphure défini; il vaudrait peut-être mieux le donner simplement comme un produit d'altération du biphosphure de platine.

J'ai repris l'étude qu'avaient faite MM. Clarke et Joslin et, en traitant par l'eau régale, je n'ai pas constaté de séparation nette en biphosphure et protophosphure; j'ai vu, au contraire, qu'en insistant sur l'action du réactif le tout se dissolvait.

Analyse. — La détermination analytique se fait comme celle du biphosphure :

	Trouvé.	Calculé pour Pt ³ P ⁵ .
Platine	78,84	79
Phosphore	21,02	81
	99,86	100

Sous-phosphure de platine Pt²P.

En chauffant du platine, vers 700°, dans la vapeur de phosphore, il se produit du sous-phosphure.

Propriétés. — C'est un corps gris, à l'éclat métallique, dur et cassant.

Action de la chaleur. — Il se décompose et perd du phosphore quand on le porte au bon rouge.

Action des réactifs. — Il se dissout difficilement dans l'eau régale; la soude fondue l'attaque avec facilité.

Analyse. — Son analyse se conduit comme celle des phosphures précédents :

	Trouvé.	Calculé pour Pt ² P.
Platine	91,93	92,74
Phosphore	8,07	7,26
	100,00	100,00

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1° J'ai étudié comment le phosphore se comportait vis-à-vis des métaux et j'ai déterminé les conditions de température dans lesquelles les diverses combinaisons pouvaient s'effectuer.

2° J'ai fait connaître plusieurs autres réactions et j'ai cherché particulièrement à généraliser deux d'entre elles : l'action des combinaisons halogénées du phosphore sur les métaux et l'action du phosphore sur les chlorures métalliques.

Parmi les procédés déjà connus pour préparer les phosphures, j'ai examiné, de préférence, ceux qui paraissent les plus propres à être utilisés pratiquement.

3° L'analyse des phosphures et la séparation de l'acide phosphorique d'avec les métaux ont fait aussi l'objet de recherches spéciales.

4° J'ai montré l'existence de plusieurs phosphures de platine :

Le biphosphure de platine	Pt P^2
Le phosphure de platine	$\text{Pt}^3 \text{P}^5$
Le sous-phosphure de platine	$\text{Pt}^2 \text{P}$

et j'ai isolé à l'état de pureté :

Le protophosphure de chrome	Cr P
-----------------------------------	---------------

5° J'ai décrit la préparation et les propriétés des phosphures suivants, que j'ai obtenus purs et cristallisés :

Le phosphure de manganèse	$\text{Mn}^3 \text{P}^2$
Le phosphure de fer	$\text{Fe}^4 \text{P}^3$
Le sesquiphosphure de fer	$\text{Fe}^2 \text{P}^3$
Le sous-phosphure de nickel	$\text{Ni}^2 \text{P}$
Le sesquiphosphure de nickel	$\text{Ni}^2 \text{P}^3$
Le sous-phosphure de cobalt	$\text{Co}^2 \text{P}$
Le sesquiphosphure de cobalt	$\text{Co}^2 \text{P}^3$
Le phosphure pentacuvrique	$\text{Cu}^5 \text{P}^2$
Le sous-phosphure de cuivre	$\text{Cu}^2 \text{P}$
Le phosphure cuivreux	$\text{Cu}^2 \text{P}^2$
Le biphosphure de cuivre	Cu P^2
Le phosphure de mercure	$\text{Hg}^3 \text{P}^4$
Le biphosphure d'argent	Ag P^2
Le sulfophosphure d'étain	$\text{Sn}^3 \text{S}^2 \text{P}$
Le phosphure d'or	$\text{Au}^3 \text{P}^4$

De l'ensemble de ce travail il résulte qu'au point de vue de leur action sur le phosphore les métaux peuvent être partagés en trois classes :

Un premier groupe comprend l'aluminium, le plomb, le bismuth et le mercure, qui ne s'unissent pas directement au phosphore. Les trois premiers ne donnent pas de composés stables; le dernier, seul, donne un phosphure défini.

Ensuite viennent l'or et l'argent qui peuvent absorber directement le phosphore et le retenir, en donnant, dans des conditions spéciales, des phosphures facilement décomposables.

Enfin, en dernière ligne, je citerai le potassium, le sodium, le magnésium, le zinc, le cadmium, le cuivre, l'étain, le platine, le fer, le nickel, le cobalt, le chrome et le manganèse, qui se combinent facilement au phosphore, et dont les phosphures présentent une certaine inaltérabilité, surtout ceux qui correspondent au groupe du fer.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 décembre 1897.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 décembre 1897.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mesure des hautes températures.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 décembre 1897.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 décembre 1897.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25378 Quai des Grands-Augustins, 55.
